



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

VLIV TLAKU POUŽITÉHO PŘI VÝROBĚ ELEKTROD NA JEJICH VÝSLEDNÉ VLASTNOSTI

EFFECT OF THE PRESSURE USED IN THE MANUFACTURE OF THE ELECTRODES ON THEIR FINAL PROPERTIES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Anežka Foltová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

BRNO 2017

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Elektrotechnická výroba a materiálové inženýrství**

Ústav elektrotechnologie

Studentka: Ing. Anežka Foltová

ID: 147479

Ročník: 2

Akademický rok: 2016/17

NÁZEV TÉMATU:

Vliv tlaku použitého při výrobě elektrod na jejich výsledné vlastnosti

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Nastudujte problematiku týkající se soudobých Li-Ion akumulátorů a jejich dalšího vývoje. V praktické části práce se zaměřte na přípravu elektrod pro kladné elektrody Li-Ion akumulátorů a optimalizaci tohoto procesu přípravy z pohledu použitého lisovacího tlaku.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 6.2.2017

Termín odevzdání: 25.5.2017

Vedoucí práce: Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

Konzultant:

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá vlivem tlaku použitého při výrobě elektrod na jejich výsledné vlastnosti. V teoretické části práce jsou popsány sekundární elektrochemické zdroje, se zaměřením na Lithno-ionové akumulátory. Hlavní částí práce je praktická výroba Lithno-ionových akumulátorů za použití rozdílného lisovacího tlaku. Vlastnosti těchto článků jsou poté zkoumány pro určení optimálního lisovacího tlaku.

KLÍČOVÁ SLOVA

Akumulátor, Li-ion akumulátor, materiály kladné a záporné elektrody, lisovací tlak

ABSTRACT

The aim of this work is to describe final properties of the electrodes based on the amount of pressure used during its production. In the theoretical part of this work, secondary electrochemical accumulators are described, with the focus on Li-ion accumulators. In the main part of this work, the production of Li-ion accumulators, with usage of different pressures during its production is described. In the final part of this work, the examination of these created cells for the classification of the optimal production pressure is described.

KEYWORDS

Batteries, Li-ion batteries, materials of the positive and negative electrodes, pressure

FOLTOVÁ, A. *Vliv tlaku použitého při výrobě elektrod na jejich výsledné vlastnosti*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2017. 75 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma Vliv tlaku použitého při výrobě elektrod na jejich výsledné vlastnosti jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autorka uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědoma následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji svému vedoucímu diplomové práce Ing. Tomáši Kazdovi Ph.D. za účinnou odbornou pomoc a poskytnutí cenných rad při zpracování mé diplomové práce.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

OBSAH

Seznam obrázků	vi
Seznam tabulek	vii
Seznam grafů	viii
Úvod	11
1 Elektrochemické zdroje proudu	12
2 Akumulátory	13
2.1 Typy akumulátorů.....	13
2.1.1 Olověné akumulátory.....	13
2.1.2 Alkalické akumulátory.....	14
3 Li-ion akumulátory	15
3.1 Historie.....	15
3.2 Stavba a princip akumulátoru	16
3.2.1 Chemická reakce	16
3.2.2 Konstrukce akumulátorů.....	17
3.3 Materiály akumulátorů.....	20
3.3.1 Kladná elektroda	20
3.3.2 Záporná elektroda	24
3.3.3 Elektrolyt	25
3.3.4 Separátor	26
4 Post lithium-iont akumulátory	27
5 Příprava vzorků	29
5.1 Článek s aktivním materiálem LiFePO_4	29
5.2 Článek s aktivním materiálem LiMn_2O_4	30
6 Postup měření	31

6.1	Cyklická voltametrie	31
6.2	Galvanostatické cyklování	32
6.3	Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)	32
6.4	Rastrovací elektronový mikroskop SEM	34
7	Výsledky měření pro materiál LiMn_2O_4	36
7.1	Cyklická voltametrie	36
7.2	Galvanostatické cyklování	42
7.3	Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)	53
7.4	Rastrovací elektronový mikroskop	58
7.5	Souhrn výsledků pro materiál LiMn_2O_4	61
8	Výsledky měření pro LiFePO_4	62
8.1	Cyklická voltametrie	62
8.2	Galvanostatické cyklování	66
8.3	Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)	74
8.4	Rastrující elektronový mikroskop	79
8.5	Souhrn výsledků pro materiál LiFePO_4	82
9	Vyhodnocení výsledků	83
10	Závěr	84
	Literatura	85

Seznam obrázků

Obr. 1.: Schéma chemických dějů v Li-ion akumulátoru [4].....	17
Obr. 2.: Válcová konstrukce akumulátoru [3].....	18
Obr. 3.: Hranolová konstrukce akumulátoru [3]	19
Obr. 4.: Pouzdrová konstrukce akumulátoru [6]	19
Obr. 5.: Krystalová struktura LiCoO_2 [11].....	21
Obr. 6.: Krystalová struktura LiMn_2O_4 [13]	22
Obr. 7.: Kosočtverečná konstrukce LiFePO_4 [7].....	22
Obr. 8.: Vybíjecí charakteristiky materiálů LiCoO_2 , LiMn_2O_4 a $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ [3]	24
Obr. 9.: Základní rovinná vrstva atomů uhlíku v šestiúhelníkové matici, 2H grafit a 3R grafit [3]	25
Obr. 10.: Průběh voltamogramu [18]	32
Obr. 11.: Randlesův ekvivalentní odvod [20]	33
Obr. 12.: Nynquistův graf pro různé ekvivalentní odvody elektrody [20].....	34
Obr. 13.: Snímky ze SEM pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 0 kg/cm^2 vlevo, 400 kg/cm^2 vpravo	58
Obr. 14.: Snímky ze SEM pro materiál LiMn_2O_4 , pro lisovací tlak 800 kg/cm^2 vlevo a 1200 kg/cm^2 vpravo	59
Obr. 15.: Snímky ze SEM pro materiál LiMn_2O_4 , pro lisovací tlak 1600 kg/cm^2 ..	59
Obr. 16.: Snímek ze SEM pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 0 kg/cm^2	60
Obr. 17.: Snímek ze SEM pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 800 kg/cm^2	60
Obr. 18.: Snímek ze SEM pro materiál LiFePO_4 , lisovací tlak 0 kg/cm^2 vlevo, 400 kg/cm^2 vpravo	79
Obr. 19.: Snímek ze SEM pro materiál LiFePO_4 , lisovací tlak 800 kg/cm^2 vlevo, 1200 kg/cm^2 vpravo	79
Obr. 20.: Snímek ze SEM pro materiál LiFePO_4 , lisovací tlak 1600 kg/cm^2	80
Obr. 21.: Snímek ze SEM pro materiál LiFePO_4 , lisovací tlak 0 kg/cm^2	81
Obr. 22.: Snímek ze SEM pro materiál LiFePO_4 , lisovací tlak 1600 kg/cm^2	81

Seznam tabulek

Tab. 1.: Porovnání základních vlastností u základních materiálů [11]	23
Tab. 2.: Maximální a minimální hodnoty proudů hlavních píků pro materiál LiMn_2O_4	41
Tab. 3.: Hodnoty reálné kapacity pro materiál LiMn_2O_4 pro jednotlivé lisovací tlaky	42
Tab. 4.: Hodnoty rozdílů potenciálů pro první a poslední cyklus pro materiál LiMn_2O_4	50
Tab. 5.: Hodnoty nárůstu odporu R_{ct} pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 0 kg/cm^2	54
Tab. 6.: Hodnoty nárůstu odporu R_{ct} pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 400 kg/cm^2	55
Tab. 7.: Hodnoty nárůstu odporu R_{ct} pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 800 kg/cm^2	56
Tab. 8.: Hodnoty nárůstu odporu R_{ct} pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 1200 kg/cm^2	57
Tab. 9.: Hodnoty nárůstu odporu R_{ct} pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 1600 kg/cm^2	58
Tab. 10.: Maximální a minimální hodnoty proudů hlavních píků pro materiál LiFePO_4 ,	65
Tab. 11.: Hodnoty reálné kapacity pro materiál LiFePO_4 pro jednotlivé lisovací tlaky	66
Tab. 12.: Hodnoty rozdílů potenciálu pro první a poslední cyklus pro materiál LiFePO_4 ,	72
Tab. 13.: Hodnoty změny odporu R_{ct} pro materiál LiFePO_4 , lisovací tlak 0 kg/cm^2	75
Tab. 14.: Hodnoty změny odporu R_{ct} pro materiál LiFePO_4 , lisovací tlak 400 kg/cm^2	76
Tab. 15.: Hodnoty změny odporu R_{ct} pro materiál LiFePO_4 , lisovací tlak 800 kg/cm^2	77
Tab. 16.: Hodnoty změny odporu R_{ct} pro materiál LiFePO_4 , lisovací tlak 1600 kg/cm^2	78

Seznam grafů

Graf 1.: Voltamogram materiálu LiMn_2O_4 , rychlost změny potenciálu 0,5 mV/s..	36
Graf 2.: Voltamogram materiálu LiMn_2O_4 , rychlost změny potenciálu 1 mV/s.....	37
Graf 3.: Voltamogram materiálu LiMn_2O_4 , rychlost změny potenciálu 5 mV/s.....	37
Graf 4.: Voltamogram pro materiál LiMn_2O_4 , rychlost změny potenciálu 0,5 mV/s	38
Graf 5.: Voltamogram pro materiál LiMn_2O_4 , rychlost změny potenciálu 0,5 mV/s	39
Graf 6.: Voltamogram pro materiál LiMn_2O_4 , rychlost změny potenciálu 0,5 mV/s	39
Graf 7.: Voltamogram pro materiál LiMn_2O_4 , rychlost změny potenciálu 0,5 mV/s	40
Graf 8.: Závislost kapacity na napětí pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 0 kg/cm ²	41
Graf 9.: Průběh cyklování pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 0 kg/cm ²	43
Graf 10.: Poslední cykly jednotlivých zátěží pro materiál LiMn_2O_4 , lisovacím tlaku 0 kg/cm ²	44
Graf 11.: Průběh cyklování pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 400 kg/cm ²	44
Graf 12.: Poslední cykly jednotlivých zátěží pro materiál LiMn_2O_4 , lisovacím tlaku 400 kg/cm ²	45
Graf 13.: Průběh cyklování pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 800 kg/cm ²	46
Graf 14.: Poslední cykly jednotlivých zátěží pro materiál LiMn_2O_4 , lisovacím tlaku 800 kg/cm ²	47
Graf 15.: Průběh cyklování pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 1200 kg/cm ²	47
Graf 16.: Poslední cykly jednotlivých zátěží pro materiál LiMn_2O_4 , lisovacím tlaku 1200 kg/cm ²	48
Graf 17.: Průběh cyklování pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 1600 kg/cm ²	49
Graf 18.: Poslední cykly jednotlivých zátěží pro materiál LiMn_2O_4 , lisovacím tlaku 1600 kg/cm ²	50
Graf 19.: Průběh nabíjecí a vybíjecí charakteristiky pro materiál LiMn_2O_4 , první cyklus, 0 kg/cm ²	51
Graf 20.: Průběh nabíjecí a vybíjecí charakteristiky pro materiál LiMn_2O_4 , poslední cyklus, 0 kg/cm ²	51
Graf 21.: Průběh nabíjecí a vybíjecí charakteristiky pro materiál LiMn_2O_4 , první cyklus, 800 kg/cm ²	52
Graf 22.: Průběh nabíjecí a vybíjecí charakteristiky pro materiál LiMn_2O_4 , poslední	

cyklus, 800 kg/cm ²	52
Graf 23.: EIS pro materiál LiMn ₂ O ₄ , lisovací tlak 0 kg/cm ²	53
Graf 24.: EIS pro materiál LiMn ₂ O ₄ , lisovací tlak 400 kg/cm ²	54
Graf 25.: EIS pro materiál LiMn ₂ O ₄ , lisovací tlak 800 kg/cm ² s detailem	55
Graf 26.: EIS pro materiál LiMn ₂ O ₄ , lisovací tlak 1200 kg/cm ²	56
Graf 27.: EIS pro materiál LiMn ₂ O ₄ , lisovací tlak 1600 kg/cm ² s detailem	57
Graf 28.: Voltamogram pro materiál LiFePO ₄ , rychlost změny potenciálu 0,5 mV/s	62
Graf 29.: Voltamogram pro materiál LiFePO ₄ , rychlost změny potenciálu 1 mV/s	63
Graf 30.: Voltamogram pro materiál LiFePO ₄ , rychlost změny potenciálu 5 mV/s	63
Graf 31.: Voltamogram pro materiál LiFePO ₄ , lisovací tlak 400 kg/cm ²	64
Graf 32.: Voltamogram pro materiál LiFePO ₄ , lisovací tlak 800 kg/cm ²	64
Graf 33.: Voltamogram pro materiál LiFePO ₄ , lisovací tlak 1600 kg/cm ²	65
Graf 34.: Závislost kapacity na napětí pro materiál LiFePO ₄ , lisovací tlak 0 kg/cm ²	66
Graf 35.: Průběh cyklování pro materiál LiFePO ₄ , lisovací tlak 0 kg/cm ²	67
Graf 36.: Poslední cykly jednotlivých zátěží pro materiál LiFePO ₄ , lisovacím tlaku 0 kg/cm ²	68
Graf 37.: Průběh cyklování pro materiál LiFePO ₄ , lisovací tlak 400 kg/cm ²	68
Graf 38.: Poslední cykly jednotlivých zátěží pro materiál LiFePO ₄ , lisovacím tlaku 400 kg/cm ²	69
Graf 39.: Průběh cyklování pro materiál LiFePO ₄ , lisovací tlak 800 kg/cm ²	70
Graf 40.: Poslední cykly jednotlivých zátěží pro materiál LiFePO ₄ , lisovacím tlaku 800 kg/cm ²	70
Graf 41.: Průběh cyklování pro materiál LiFePO ₄ , lisovací tlak 1600 kg/cm ²	71
Graf 42.: Poslední cykly jednotlivých zátěží pro materiál LiFePO ₄ , lisovacím tlaku 1600 kg/cm ²	72
Graf 43.: Průběh nabíjecí a vybíjecí charakteristiky pro materiál LiFePO ₄ , první cyklus, 0 kg/cm ²	73
Graf 44.: Průběh nabíjecí a vybíjecí charakteristiky pro materiál LiFePO ₄ , poslední cyklus, 0 kg/cm ²	73
Graf 45.: Průběh nabíjecí a vybíjecí charakteristiky pro materiál LiFePO ₄ , první cyklus, 800 kg/cm ²	74
Graf 46.: Průběh nabíjecí a vybíjecí charakteristiky pro materiál LiFePO ₄ , poslední cyklus, 800 kg/cm ²	74
Graf 47.: EIS pro materiál LiFePO ₄ , lisovací tlak 0 kg/cm ²	75
Graf 48.: EIS pro materiál LiFePO ₄ , lisovací tlak 400 kg/cm ²	76

Graf 49.: EIS pro materiál LiFePO_4 , lisovací tlak 800 kg/cm^2	77
Graf 50.: EIS pro materiál LiFePO_4 , lisovací tlak 1600 kg/cm^2	78

Úvod

V dnešní době jsou přenosná elektronická zařízení součástí každodenního života. Tudíž se zvyšují i nároky na jejich vlastnosti. Jednou z nejdůležitějších vlastností je výdrž baterie. Proto je v této oblasti neustálý vývoj ke zlepšení vlastností akumulátorů. Dalším důvodem k vývoji dobíjecích článků, je rozvoj elektromobilů, jakožto snaha k ekologickému dopravování. Proto je snaha vytvářet akumulátory s dobrým výkonem, vysokou životností, bezpečností, nízkou cenou, a aby byly vyrobeny z ekologických materiálů.

Tato diplomová práce se bude zabývat jedním z typů akumulátorů, který má velký potenciál pro budoucnost. Na začátku diplomové práce budou popsány elektrochemické zdroje obecně. Následně se práce bude zabývat pouze sekundárními články, tedy akumulátory, popisem jejich základní vlastností a základními typy. Hlavní částí diplomové práce bude popis Li-ion akumulátorů. Zmíní se o jejich historii, poté o jejich principu a konstrukci. Následující část práce bude obsahovat popis materiálů pro kladnou a zápornou elektrodu, což nejvíc ovlivňuje výsledné vlastnosti. Poté bude zmíněno o tzv. post-lithiových akumulátorech, které kombinují vlastnosti Li-ion akumulátorů s odlišnými materiály. Hlavní částí této diplomové práce bude sestavení několika typů článků, které se budou lišit rozdílným lisovacím tlakem, který byl použit, při výrobě elektrod. Tyto články budou proměřeny podle předem určeného postupu a výsledná data budou vyhodnocena. Závěrem celé této diplomové práce bude stanovení optimálního lisovacího tlaku pro dané materiály, aby vlastnosti článku byly optimální.

1 Elektrochemické zdroje proudu

Elektrochemické zdroje jsou zařízení, která jsou schopna přímou cestou přeměňovat chemickou energii na energii elektrickou. Velkou výhodou těchto zdrojů je, že přeměna energie probíhá s velmi vysokou účinností. [1]

Základní jednotkou elektrochemického zdroje je elektrochemický článek. Ten je složen z těchto částí – kladné elektrody, záporné elektrody a elektrolytu. Elektrolyt musí být vhodně iontově vodivý a musí být ve styku s elektrodami, které jsou od sebe prostorově odděleny. Funkcí elektrolytu je vytvořit optimální prostředí pro přenos iontů mezi elektrodami. [1], [2]

Základní dělení elektrochemických zdrojů je na primární a sekundární články. Hlavním rozdílem mezi články je ten, že primární články jsou na jedno použití, jakmile se jednou vybijí, už se nedají použít. Sekundární články se dají vnějším proudem znovu nabít, a díky tomu opětovně používat. Díky tomu, že se většina akumulátorů schopna snést stovky až tisíce nabití a vybití, staly se automatickou součástí každodenního života. [1]

Jelikož jeden samostatný článek má jen omezenou velikost napětí, používá se v praxi zapojení více článků do tzv. baterií. Články lze zapojit třemi způsoby, kdy výsledná baterie má jiné výsledné vlastnosti. Prvním způsobem je sériové zapojení článků. Výsledná baterie má poté tolikrát vyšší napětí, oproti původnímu článku, kolik článků je do série zapojeno. Kapacita je stejná jako u jednoho článku. Druhým typem zapojení je paralelní. Toto zapojení zvyšuje kapacitu tolikrát, kolik je článků paralelně zapojeno. Napětí článku poté zůstává na hodnotě jednoho článku. Poslední možností je poté kombinace obou předešlých, tedy sériově paralelní zapojení. Toto dává výslednému článku napětí tolikrát vyšší, kolik je článků zapojených v sérii a kapacitu tak vysokou, kolik je článků zapojených paralelně. [1]

2 Akumulátory

Akumulátor neboli sekundární článek, je jeden z typů elektrochemických zdrojů proudu. Základní jednotkou elektrochemického zdroje je elektrochemický článek. Ten je složen z těchto částí – kladné elektrody, záporné elektrody a elektrolytu. Elektrolyt musí být vhodně iontově vodivý a musí být ve styku s elektrodami, které jsou od sebe prostorově odděleny. Funkcí elektrolytu je vytvořit optimální prostředí pro přenos iontů mezi elektrodami. Výsledný elektrický proud v článku může procházet dvěma směry – od kladné elektrody k záporné, tzv. vybíjení článku, a od záporné elektrody ke kladné, tzv. nabíjení článku. Pro nabití článku je nutné přivést vnější napětí, naopak vybíjení článku je jevem přirozeným. [1], [2]

2.1 Typy akumulátorů

2.1.1 Olověné akumulátory

Olověné akumulátory jsou nejpoužívanějšími sekundárními články. Jejich největší výhodou je spolehlivost, dobrá účinnost, dostatečný výkon a poměrně nízká cena. Vyrábějí se v kapacitách od 1 do 10 000 Ah, v různých velikostech a provedení. [1], [3]

Elektrody akumulátoru jsou tvořeny z nosné části (mřížky) a aktivní hmoty, která se u každé elektrody liší. Mřížky jsou většinou vyrobeny ze sloučenin olova. Dvě elektrody se vnoří do elektrolytu. Elektrolytem v těchto akumulátorech je vodou ředěná kyselina sírová. Ta disociuje na záporné síranové ionty a kladné vodíkové ionty. Z destiček se začnou uvolňovat kationty olova. Ty se destiček se začnou slučovat se zápornými síranovými ionty a vzniká síran olovnatý. Na obou destičkách se poté tvoří vrstva této sloučeniny. Aby byl akumulátor nabitý, připojí se na destičky zdroj stejnosměrného proudu. Vodíkové ionty jsou přitahovány ke katodě a síranové ionty k anodě. Během nabíjení elektrolyt houstne, jelikož se zvyšuje množství kyseliny sírové. Po ukončení nabíjení je katoda potažena vrstvou rozptýleného houbovitého olova a anoda vrstvou oxidu olovičitého. Při vybíjení dochází k opačným reakcím. Oxid olovičitý a houbovitě olovo reagují s kyselinou sírovou, obě elektrody se pokrývají vrstvou nevodivého síranu olovnatého a elektrolyt řídne. [4]

Podle konstrukce se akumulátory dělí na staniční, trakční a startovací. Staniční akumulátory jsou stále dobíjeny a zaručují nepřerušované dodávání elektrické energie při výpadku celé sítě. Trakční baterie jsou využívány k pohonu plošinových či zvedacích vozíků, elektromobilů apod. Pracují v cyklickém provozu nabíjené a vybíjené.

Startovací baterie se využívají ke spouštění spalovacích motorů. Akumulátory jsou krátce vybíjeny vysokými proudy, přičemž se vybije pouze zlomek jejich kapacity. V průběhu provozu motoru jsou dobíjeny. [4]

2.1.2 Alkalické akumulátory

Alkalické akumulátory spojuje použití stejného elektrolytu. Tím je vodní roztok hydroxidu alkalického kovu, nejčastěji hydroxidu draselného. Tyto akumulátory se dělí podle použitých aktivních hmot na elektrodách. [1]

Mezi nejrozšířenější akumulátor patří nikl-kadmiový (Ni-Cd). V porovnání s olověnými akumulátory mají delší životnost, rychle se nabíjejí, má větší mechanickou odolnost a elektrolyt nepůsobí korozivně na okolní prostředí. Naopak má vyšší pořizovací náklady, nižší napětí a menší energetickou účinnost. Navíc je kadmium drahé a patří k toxickým kovům. Na kladné elektrodě je aktivním materiálem oxihydroxid niklu, na záporné jím je houbovitě kadmium. Při vybíjení se oxihydroxid mění na hydroxid nikelnatý a kadmium se přeměňuje na hydroxid kademnatý. Díky tomu, že aktivní materiál obou elektrod je nerozpustný v elektrolytu, ani jejich hydroxidy, mají elektrody dlouhou životnost, jelikož materiálu neubývá. [1], [4]

Dalším typem jsou akumulátory nikl-železné (Ni-Fe). Tento typ byl vynalezen již T. A. Edisonem. Mají velmi dlouhou dobu životnosti, jsou odolnější proti přebíjení a hlavně neobsahují toxické a nedostatkové kadmium. Avšak v porovnání s Ni-Cd mají menší účinnost nabíjení, velké samovybíjení a výkonost se zhoršuje se snižující se teplotou. Konstrukci má velmi podobnou jako Ni-Cd akumulátory, s tím rozdílem, že aktivní hmota záporné elektrody je železitá. [1]

Mezi další často používané alkalické akumulátory patří nikl-metalhydridové (Ni-MH), které se využívají jako náhrada za malé Ni-Cd akumulátory. Mají vysokou životnost, je možné je dlouhodobě skladovat, jsou ekologicky nezávadné, ale jsou ekonomicky náročnější. Oproti Ni-Cd mají vyšší kapacitu i hustotu energie. Výhodou je také nízký vnitřní odpor. Aktivním materiálem na kladné elektrodě je oxihydroxid niklu, záporná elektroda je vytvořena ze slitiny kovů obsahující např. Zr, Ni, Cr, Co, Sn, Fe a další. [4]

3 Li-ion akumulátory

Lithium – iontové akumulátory, obsahují lithium v podobě iontů na rozdíl od ostatních typů lithionových akumulátorů, kde je lithium v pevné podobě, a díky tomu přináší určitá omezení. Elektrody akumulátorů jsou tvořeny z tzv. interkalačních sloučenin, tedy sloučenin, které mohou do své mřížky přijmout cizí atom či molekulu. Při nabíjení a vybíjení se kladné ionty lithia přesunují z kladné elektrody do záporné a zpět. Tento pohyb lze přirovnat k houpání, proto jsou tyto akumulátory označovány jako rocking-chair či swing baterie. [1] [3]

Díky výhodám, které Li-ion akumulátory zaručují, mají velkou škálu aplikací a použití. Mezi tyto výhody patří dlouhá životnost – přes 1000 cyklů, široký rozsah provozní teploty – při nabíjení -20 až 60 °C, při vybíjení -40 až 65 °C, nízká míra samovybíjení (2 – 8 % za měsíc), vysoká měrná energie – přibližně 200 Wh/kg, hustota energie je 500 - 600 Wh/L a rychlé nabíjení. Jednotlivé články obvykle pracují v rozmezí od 2,5 do 4,2 V. Další výhodou je, že jednotlivé články jsou uzavřeny, tudíž nevyžadují údržbu a nemají žádný paměťový efekt. [3]

Nevýhodami Li-ion akumulátorů jsou vyšší počáteční náklady, při vyšších teplotách mohou být znehodnoceny, při přetížení může dojít ke ztrátě kapacity či tepelným únikům, v případě poruchy může dojít k odvodu a nekontrolované tepelné reakci. Proto mají akumulátory ochranné obvody a mechanické odpojení aby nedocházelo k přebíjení nebo k zhoršení teplotních podmínek. [3]

3.1 Historie

V polovině šedesátých let 20. Století byly vynalezeny první primární lithiové články. Již od začátku měly články vyrobené s lithia výborné vlastnostmi. Mezi hlavní klady patřila vysoká měrná energie, vysoká kapacita a nízké samovybíjení. Proto byla snaha o vytvoření sekundárních článků z těchto materiálů s obdobnými vlastnostmi.

V polovině sedmdesátých let byly pokusy o změnu konstrukce, kdy kladná elektroda byla vyrobena ze sulfidů kovů a záporná z kovového lithia. Avšak brzy se ukázalo, že toto složení není optimální, jelikož docházelo ke korozi a pasivaci elektrody. V důsledku se na povrchu elektrody vytvořil film, který zabraňoval kontaktu elektrolytu s elektrodou, a díky tomu nebyl možný průchod iontů lithia.

K velkému posunu, v tomto typu akumulátorů, přispěl v roce 1980, kdy byl

objeven materiál LiCoO_2 . V 90. letech vytvořila firma Sony nový typ akumulátoru, kde kladná elektroda byla vyrobena z LiCoO_2 a záporná elektroda byla vyrobena z ropného koksu. Tento produkt byl na trh uveden pod názvem Li-ion akumulátor a zaručoval vysoké napětí, dlouhou životnost, vysokou kapacitu a dobrou bezpečnost. V roce 1991 se již objevuje první komerční využití Li-ion technologie, a to v mobilním telefonu Sony. Následně se tyto akumulátory rozšířily do dalších oblastí, zvláště přenosné elektroniky

I do budoucnosti mají tyto akumulátory velký potenciál. Vizí je nahradit uhlíkové anody křemíkovými nanodrátky. Možný je rozvoj v elektroautomobilech či rozvoj laptopů s mnohohodinovou výdrží. [5]

3.2 Stavba a princip akumulátoru

Jak již bylo zmíněno, základními prvky akumulátorů jsou elektrolyt, kladná a záporná elektroda. Kladná elektroda je vytvořena ze sloučenin oxidu lithia, nejčastějšími materiály jsou LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 a $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$. Záporná elektroda je vytvořena z grafitového uhlíku. Obě elektrody jsou velmi tenké, přibližně 200 μm . Kolektory kladné elektrody jsou hliníkové folie o tloušťce 25 μm , u záporné elektrody jsou kolektory z měděné folie s tloušťkou 18 μm . Elektrolyt je složen z vodivé soli a vhodného rozpouštědla. Pro tyto akumulátory je možné používat kapalný, gelový polymerní či pevný (keramický) elektrolyt. Výběr elektrolytu závisí na výrobci a vlastnostech akumulátoru. Aby nedošlo ke zkratu, musí být elektrody od sebe izolovány, ale musí být ponechán průchod iontů, proto se nejčastěji používají propustné mikroporézní polyethylenové nebo polypropylenové folie.

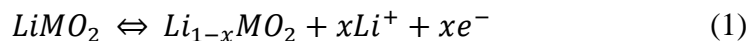
3.2.1 Chemická reakce

Základem Li-ion článků je reverzibilní (vratné) začlenění lithia v interkalačním procesu. V něm mohou být ionty lithia vloženy či odstraněny z hostitele bez významné změny struktury pro hostitele. Na kladné elektrodě jsou oxidy kovu s vrstevnatou nebo tunelovou strukturou. Záporná elektroda je tvořena z grafitového uhlíku, který má vrstevnatou strukturu. Oxid kovu, grafitový uhlík a další materiály vystupují v procesu jako hostitelé a ionty lithia představují hosty. [3]

Elektrolyt v této reakci slouží pouze k přenosu iontů mezi elektrodami. Pokud je akumulátor nabíjen, putují ionty lithia od kladné elektrody k záporné, kde se vnoří do grafitové struktury. Při procesu vybíjení se ionty přesunují zase zpět ke kladné anodě. Tento proces lze vidět v rovnicích 1 až 3, kde LiMO_2 představuje oxid kovu na kladné

elektrodě (např. LiCoO_2) a C představuje uhlík na záporné elektrodě. Na Obr. 1 lze vidět schéma popsanych dějů v akumulátoru.

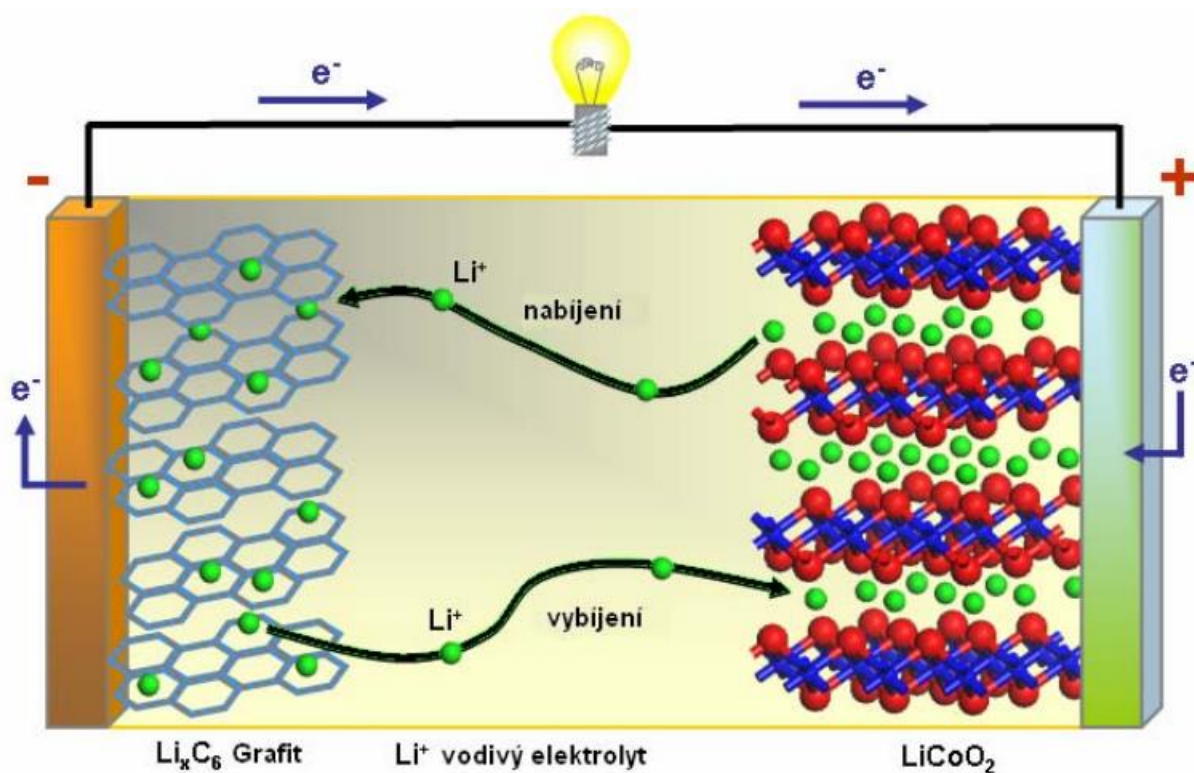
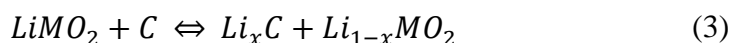
Chemická reakce probíhající na anodě



Chemická reakce probíhající na katodě



Souhrnný zápis reakcí



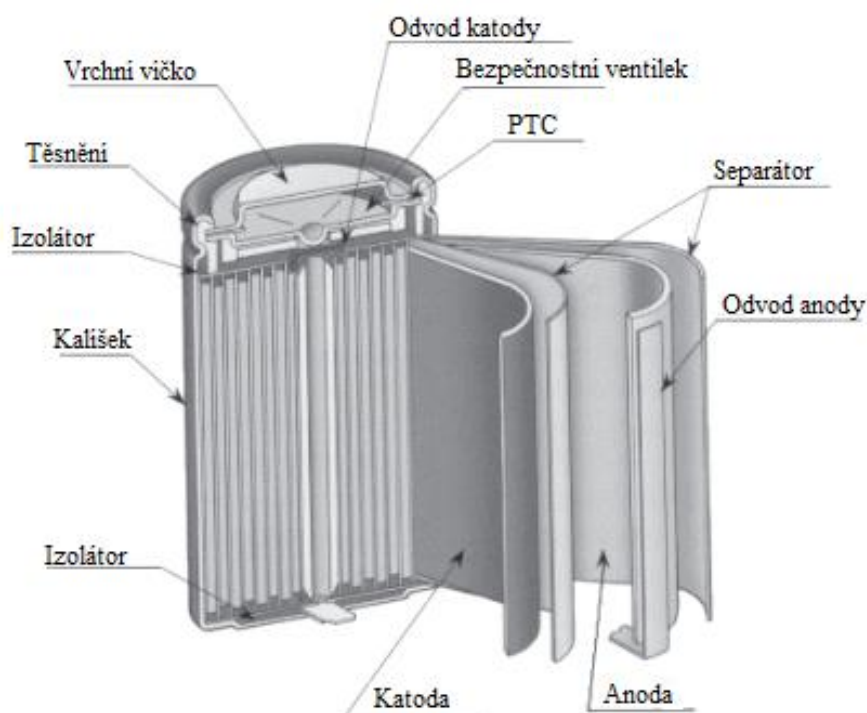
Obr. 1.: Schéma chemických dějů v Li-ion akumulátoru [4]

3.2.2 Konstrukce akumulátorů

Mezi základní konstrukce Li-ion akumulátorů patří válcová, hranolovou a pozdřová, tzv. pouch konstrukce.

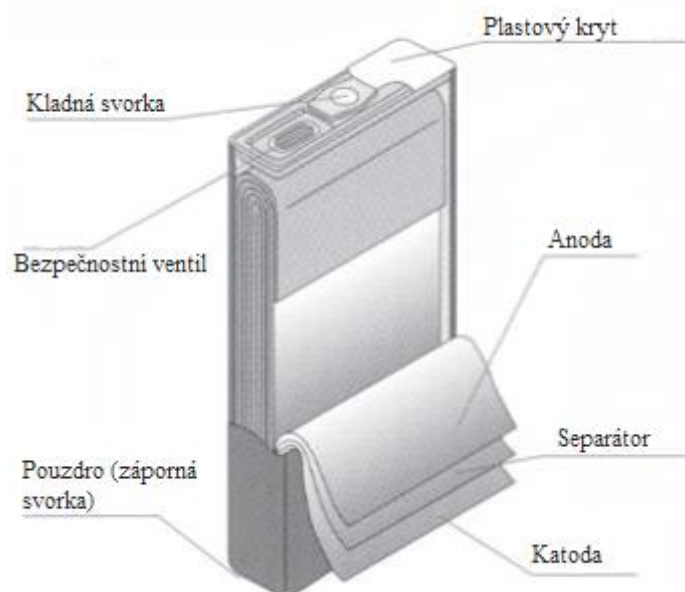
Válcová konstrukce je jednoduchá na výrobu, má dobrou mechanickou stabilitu, dlouhou životnost, je ekologická. Průřez válcovým článkem lze vidět na Obr. 2. Lze

vidět, že tato konstrukce má několik typů bezpečnostních prvků. Jedním z nich je tepelná ochrana pomocí PTC. Pokud je článek vystaven nadměrnému proudu, je díky tomu i zahříván. Pokud teplota přesáhne určitou mez, zastaví PTC přívod proudu a zabrání tak zkratu. Jakmile se teplota zase sníží, vrací se článek do vodivého stavu a je opět funkční. Další ochranou je membránové těsnění, které praskne při velkém tlaku. Tento typ článku lze používat v elektrickém nářadí, lékařských nástrojích a jiných. [6]



Obr. 2.: Válcová konstrukce akumulátoru [3]

Hranolová konstrukce je nejčastěji využívána tam, kde je potřeba tenký článek. Jejich malá velikost je dána vrstvením jednotlivých komponent. Tato konstrukce má velikou škálu využití od mobilních telefonů až k pohonným jednotkám v elektromobilech. Konstrukce dovoluje lepší využití v prostoru, ale je nákladná na výrobu, má kratší dobu životnosti a je problematická regulace teploty. Na Obr. 3 lze vidět konstrukci hranolového akumulátoru. [6]



Obr. 3.: Hranolová konstrukce akumulátoru [3]

Pouzdrová konstrukce bylo velmi inovativní řešení. Místo kovového válce byly na elektrody připojeny vodivé foliové úchytky. Díky tomuto měkčímu obalu dosahuje tato konstrukce až 95 % využití prostoru. Navíc odstraněním kovového obalu se snižuje váha. Nevýhodou je uzpůsobení prostoru pro baterie, pro tento typ konstrukce. Další nevýhodou je postupné nafouknutí baterie při používání. I s tímto se musí při návrhu uložení akumulátoru počítat. Tento typ konstrukce se využívá pro spotřebitelské, vojenské i automobilové aplikace. Často se využívají pro spotřebiče, které vyžadují proudy s vysokým zatížením. [6]



Obr. 4.: Pouzdrová konstrukce akumulátoru [6]

3.3 Materiály akumulátorů

3.3.1 Kladná elektroda

Aby byla kladná elektroda kvalitní, musí výrobní materiál splňovat určité požadavky. Musí být schopen pojmout velké množství lithia a musí být schopen s minimálními strukturálními změnami reverzně přenášet ionty lithia. Díky tomu se dosáhne dlouhé doby životnosti, vysoké energetické účinnosti a vysoké kapacity. Pro dosažení vysokého elektrického napětí a vysoké hustoty energie je nutné, aby výměnná reakce nastala při vysokém potenciálu vzhledem k lithiu. Při nabíjení/vybíjení článku je uvolňován/přijímán elektron ke kladné anodě. Aby toto probíhalo při vysoké rychlosti, je nutné, aby byl materiál dostatečně elektricky vodivý a aby byla dobrá mobilita Li^+ v materiálu. Také musí být materiál kompatibilní s ostatními materiály ve článku a nesmí být rozpustný v elektrolytu. Poslední hlediskem pro výběr materiálu je celková cena materiálu, proto se často přistupuje k levným materiálům. Jednou z posledních podmínek je také, aby byl materiál ekologicky nezávadný. [3], [9]

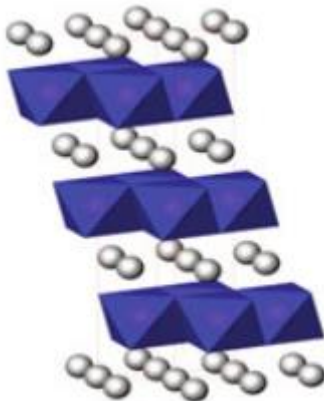
Všechny komerčně dostupně materiály mají jeden ze dvou typů struktury – vrstevnatou (např. LiCoO_2 , LiNiO_2 a s nimi související) nebo trojrozměrnou strukturu (např. LiMn_2O_4 , LiFePO_4). Vrstevnatá struktura je tvořena vrstevnatými sloučeninami s anionty, které jsou uspořádány do těsné nebo téměř těsné mřížky. Vrstvy mřížky jsou tvořeny střídavě redoxními a aktivními přechodovými kovy, lithium se poté vnoří do prázdných vrstev. Mezi nejpoužívanější materiál patří LiCoO_2 s dostatečnou kapacitou 155 mAh/g a vysokým napětím 3,9 V. [3], [7]

LiCoO_2

Tento materiál byl poprvé použit v roce 1990 a stále patří mezi často používaný. Materiál se vyznačuje vrstevnatou strukturou, jak lze vidět na Obr. 5. Materiál může dosahovat napětí proti lithiu až 3,88 V a jeho dosažitelná kapacita je přibližně 140 mA/g, avšak teoretická kapacita může dosahovat až 274 mA/g. Důvodem, proč materiál nedosahuje teoretické kapacity je způsobem právě vrstevnatou strukturou. Jedna vrstva je tvořena lithiem, které se při cyklování vyplavuje. Pokud z vrstvy odejde přibližně 50 % lithia, může dojít ke zhroucení vrstvy, což způsobí ztrátu stability a poklesu kapacity. Z toho důvodu se používá pro nabíjení potenciál do 4,2 V, aby se zamezilo úniku lithia. Přesto i toto bezpečnostní opatření je dostačující je pro omezený počet cyklování a postupně dochází k deformaci struktury. [10]

LiCoO_2 lze podle výsledné struktury a metodiky zpracování rozdělit do dvou skupin: LT- LiCoO_2 (nizkoteplotní LiCoO_2) a HT- LiCoO_2 (vysokoteplotní LiCoO_2).

HT- LiCoO_2 má vrstevnatou strukturu, kde se lithiové a kovové ionty střídají ve vrstvách v osmiboké síti mezi těsnými kubickými vrstvami kyslíku. LT- LiCoO_2 má vrstvu podobnou spinelu (kubická struktura). [8]



Obr. 5.: Krystalová struktura LiCoO_2 [11]

Hlavní výhodou jsou vysoké výstupní napětí a vysoká měrná energie. Problémem tohoto materiálu je také omezená dostupnost kobaltu, což způsobuje vysokou cenu akumulátoru, dále je materiál citlivý na vysoké teploty a dochází k jeho přehřívání, které je nutno kontrolovat. Hlavně z důvodů ceny akumulátorů se elektrody používají do malých akumulátorů v mobilních telefonech či fotoaparátů. [7]

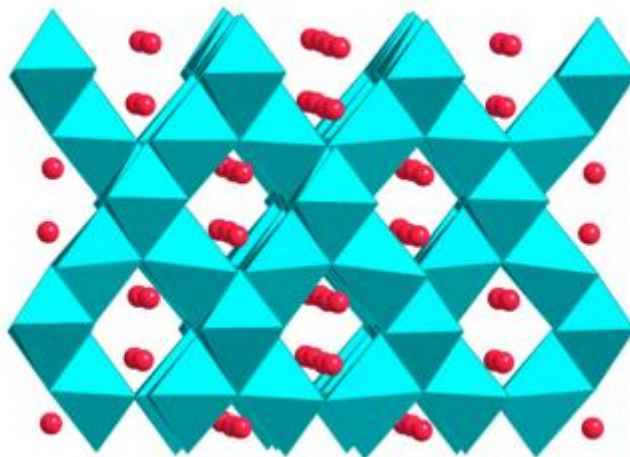
LiNiO_2

Kombinace niklu a lithia není u akumulátorů příliš rozšířená, i přes jejich vysokou kapacitu, nízkou cenu a lepší dostupnosti niklu. Sloučenina má velmi podobnou strukturu jako LiCoO_2 , tedy vrstevnatou. Hlavními důvody proč není materiál používán, jsou, má vyšší teplotní nestabilitu a ve větší míře u něj dochází k exotermnímu rozkladu i při nižších teplotách. Celkově jsou články nestabilní a mohou být nebezpečné ve styku s organickými rozpouštědly. Dalším nevýhodou tohoto materiálu je, že pokud je niklu v akumulátoru mnoho, může se dostat do lithiové vrstvy, kde vzniká NiO_2 . Kvůli této sloučenině může dojít ke snížení difúzního koeficientu lithia a omezení funkce elektrody. [3], [7]

LiMn_2O_4

Často používaným materiálem je také LiMn_2O_4 , který tvoří strukturu spinelu. V této struktuře se ionty lithia vnořují do trojrozměrné sítě kanálů a ne jen do vrstev. Krystalovou strukturu materiálu lze vidět na Obr. 6. Výhodou tohoto materiálu je cenová dostupnost a lepší teplotní stabilitu. Avšak dosahuje menší kapacity, pouze okolo 100 až 110 mA/g a může docházet k fázovým posunům během cyklování. Při začátku používání po nabití dochází k rychlé ztrátě kapacity, která je dána ztrátou

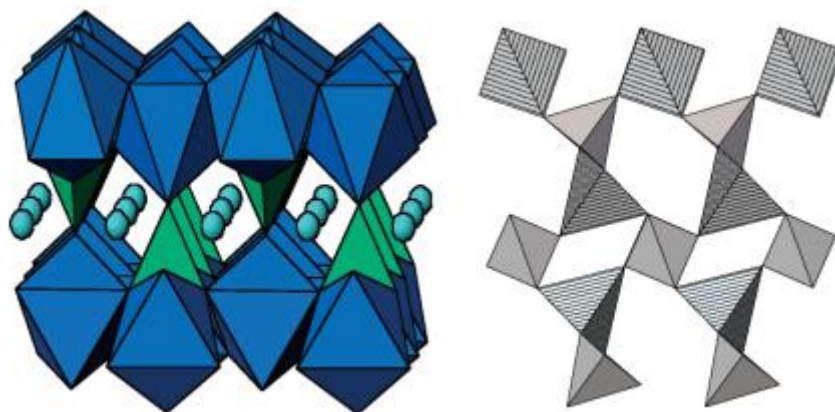
kyslíku během nabíjení. Při skladování se kapacita snižuje v důsledku rozkladu manganu v elektrolytu. Proto se přidávají do materiálu přechodové kovy (železo, nikl, kobalt a další), které zlepšují vlastnosti materiálu. [7], [12]



Obr. 6.: Krystalová struktura LiMn_2O_4 [13]

LiFePO_4

Tento materiál byl popsán v 1997, do praxe se však dostal až kolem roku 2008. Pro materiál je typická olivínová struktura s kosočtverečnou krystalografickou soustavou. Strukturu materiálu lze vidět na Obr. 7. Jeho potenciál vůči lithiu je okolo 3,4 V, kapacita se blíží 170 mAh/g. Výhodou je, že kapacita i po několika stech cyklech neklesá a je velmi stabilní během vybíjení/nabíjení. Mezi další výhody patří dlouhá životnost, je cenově dostupný, je ekologický k prostředí, má dobrou stabilitu, je bezpečný. [7], [14]



Obr. 7.: Kosočtverečná konstrukce LiFePO_4 [7]

Nevýhodami materiálu je jeho nízká vodivost při pokojové teplotě. Z tohoto důvodu lze dosáhnout vyšších kapacit pouze při nízkých zatížení. K dosáhnutí

požadované teoretické kapacity lze tedy dosáhnout několika způsoby, 1) pokrytí materiálu uhlíkem či jiným vodivým materiálem, 2) dotováním materiálu kationty lithia nebo 3) zmenšení velikosti částic. Díky těmto úpravám materiálu lze zvýšit vodivost, a díky tomu zlepšit vlastnosti tohoto materiálu. [7], [14]

LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂

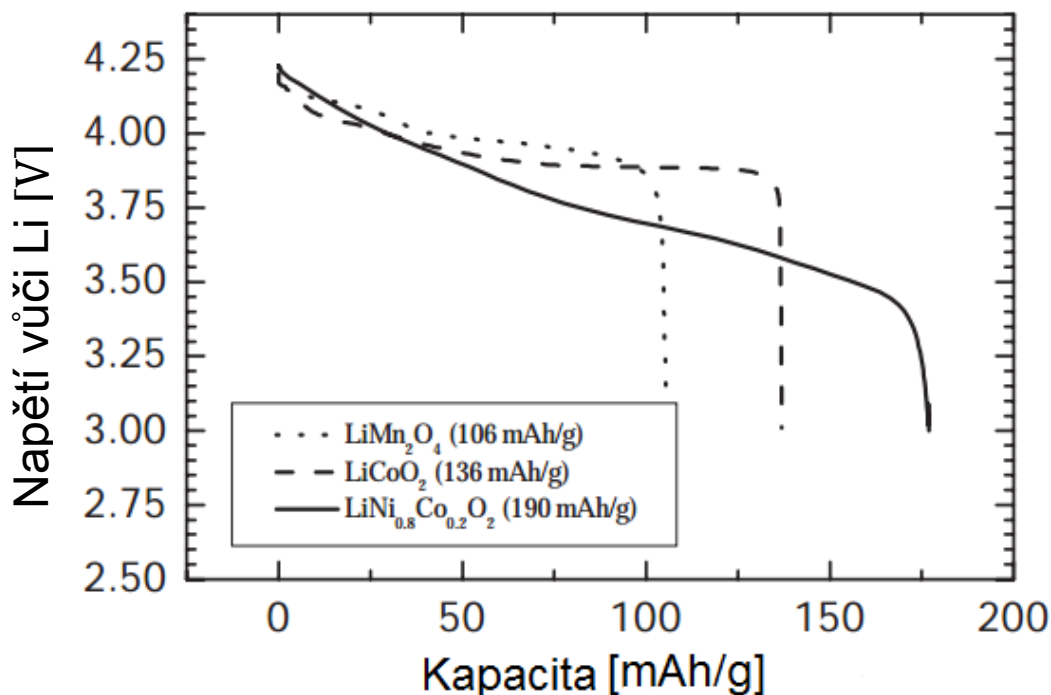
Tento materiál, který je někdy označován NMC, postupně začíná nahrazovat LiCoO₂ ve spotřebitelských bateriích. Má přibližně stejné napětí vůči lithiu, dosahuje přibližně 3,8 V. Má však vyšší kapacitu a to kolem 160 mA/g. Může se dosáhnout i vyšších kapacit, až 200 mA/g, ale to vede ke snížení životnosti a je potřeba vyššího napětí. [11]

Celkově má materiál, oproti LiCoO₂, lepší elektrochemické vlastnosti, lepší konstrukční, chemickou a tepelnou stabilitu. Nevýhodou je přítomnosti kobaltu, a tudíž jeho vyšší cena. Proto se studie zabývají nalezením jiného prvku, který by byl schopen kobalt nahradit. Dále je často diskutován poměr a množství jednotlivých složek. Což také ovlivňuje výsledné vlastnosti materiálu. [11]

V Tab. 1 lze vidět porovnání základních vlastností klasických materiálů, které se využívají pro kladnou elektrodu. Na Obr. 8 lze vidět vybíjecí charakteristiky některých z materiálů.

Tab. 1.: Porovnání základních vlastností u základních materiálů [11]

Materiál	Struktura	Potenciál vůči lithiu [V]	Kapacita [mA/g]	Měrná energie [Wh/kg]
LiCoO ₂	Vrstevnatá	3,9	140	546
LiMn ₂ O ₄	Spinelová	4,1	100 - 120	410 - 492
LiFePO ₄	Olivínová	3,4	150 - 170	518 - 587
LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	Vrstevnatá	3,8	160 - 170	610 - 650



Obr. 8.: Vybíjecí charakteristiky materiálů LiCoO_2 , LiMn_2O_4 a $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ [3]

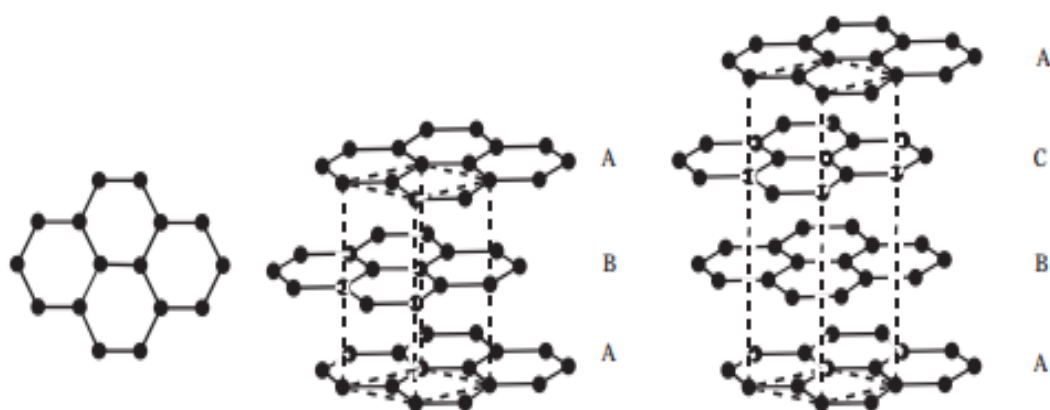
3.3.2 Záporná elektroda

V počátcích lithionových akumulátorů se záporná elektroda vyráběla z kovového lithia. Avšak tento materiál se ukázal jako nevhodný, jelikož při cyklování neměl stabilní morfologii, a díky tomu se snižovala míra jeho bezpečnosti. Jako vhodnější materiál se začal používat uhlík. Uhlíkové elektrody totiž zaručují stabilní morfologii, čímž je dosaženo optimálních bezpečnostních vlastností po dobu životnosti. [3]

Jak již bylo zmíněno výše, první Li-ion akumulátory vyrobené firmou Sony měly zápornou elektrodu vyrobenou z ropaného koksu. Materiály na bázi koksu zaručují dostatečnou kapacitu 180 mAh/g. Od poloviny 90. let se začal používat elektrody s grafickými vrstvami, např. Mesocarbon Microbead (MCMB). Tento materiál nabízel vyšší specifickou kapacitu, až 372 mAh/g a nízkou povrchovou plochu, čímž zaručoval bezpečnost a nízkou nevrtanou kapacitu. V dnešní době se používá široká škála typů uhlíků, např. přírodní grafit, který je levný či tuhé uhlíky, které nabízejí vyšší kapacity. [3]

Základní stavební jednotkou uhlíkových materiálů je rovinná vrstva atomů uhlíků uspořádaných v šestiúhelníkové matici. Tyto vrstvy jsou naskládány v daném tvaru grafitu. Nejčastějším poskládáním je tzv. ABABAB struktura, ten má tvar hexagonální

či 2H grafit. Dalším možným poskládáním je ABCABC struktura, který se nazývá rhombohedral či 3R grafit. Na Obr. 9 lze vidět zobrazení základní struktury, poté 2H grafitu a 3R grafitu. Uhlíkové materiály mohou být považovány za různé nakupení základní konstrukční jednotky, skládající se ze dvou či tří rovnoběžných rovin o průměru 2 nm. Tyto základní jednotky mohou být orientovány náhodně či k rovině osy nebo bodu. I tato orientace ovlivňuje vlastnosti a typ materiálu. [3]



Obr. 9.: Základní rovinná vrstva atomů uhlíku v šestiúhelníkové matici, 2H grafit a 3R grafit [3]

Ideální materiál by tedy měl splňovat několik podmínek – měl by mít vysokou specifickou kapacitu bez nevratné kapacity. Také by měl být kompatibilní se širokou škálou rozpouštědel. [3]

3.3.3 Elektrolyt

Elektrolyt je pro akumulátor důležitým prvkem, který vytváří vodivé médium pro přenos iontů. Pro Li-ion akumulátory se může využívat několik typů elektrolytu: kapalný, gelový polymerní a pevný (keramický) elektrolyt. Kapalné elektrolyty jsou tvořeny z lithiových solí rozpuštěných v organických rozpouštědlech. Gelové elektrolyty jsou iontově vodivé materiály, ve kterých se sůl a rozpouštědlo smísí s polymerem s vysokou molekulovou hmotností. Gelové elektrolyty mají lepší bezpečnostní vlastnosti - neobsahují těkavé a hořlavé složky v rozpouštědle, lépe se s nimi manipuluje. Gelové elektrolyty mají sice menší vodivost, avšak pokud se nanášejí v tenkých vrstvách, dosahuje se vyšší kapacity vztažené k objemu. Pevné elektrolyty se používají s anorganickými, polovodičovými materiály, které jsou iontově vodivé.

Nejčastěji se v elektrolytech používá lithná sůl LiPF_6 . Tento elektrolyt má vysokou

iontovou vodivost, vysoký počet lithných iontů pro přenos a přijatelné bezpečnostní vlastnosti. Jako rozpouštěcí se často využívají uhličitanová rozpouštědla, která mají dobré bezpečnostní vlastnosti a kompatibilitu s elektrodo­vými materiály. [3], [9]

3.3.4 Separátor

Separátor zabraňuje vzájemnému dotyku mezi elektrodami. Je to fyzická zábrana, aby nedošlo ke zkratu, a současně udržuje elektrolyt, který je potřebný pro přenos iontů. Jde o velmi tenké (10 – 30 μm) mikroporézní filmy, přes které mohou procházet ionty. Vlastnosti separátoru jsou: je odolný proti propíchnutí elektrodou, jeho póry jsou menší než 1 μm , povrch musí být dobře smáčený elektrolytem a hlavně musí být kompatibilní a stabilní při styku s elektrolytem a elektrodami. Separátor je nejčastěji vyroben z polyethylenu, polypropylenu nebo laminátů z polyethylenu a polypropylenu. [3]

4 Post lithium-iont akumulátory

Lithiové akumulátory mají mnoho kladných vlastností, pro široké využití. Proto je snaha stále zlepšovat jejich vlastnosti, aby byly schopny dodat vyšší množství energie, dosáhnout vyšší kapacity a jiných vlastností výhodných pro energetiku či elektromobily. Klasické Li-ion akumulátory však nejsou schopny dosáhnout těchto potřebných vlastností. Proto je v současnosti vizí vytvořit tzv. post-lithiové akumulátory, které mají obdobnou stavbu, ale dosahují vyšších hodnot energie a bezpečnosti. [15]

Výroba post-lithiových akumulátorů zatím přináší určité technologické problémy. Technické problémy je potřeba postupem času vylepšovat a zdokonalovat. Prvním je vytvoření baterie jako takové, aby splňovala chtěné vlastnosti – vysoká hustota energie, vysokou bezpečnost, daný počet cyklů. Dalším problémem je najít optimální poměr mezi materiály, tak aby se zbytečně nezvětšoval celý článek. Zvětšování článku by mělo vliv na výkonovou charakteristiku, a také by se tím zvýšila pravděpodobnost zanesení nečistoty či vzniku vady na článek. Posledním problémem je celkový vývoj nových akumulátorových materiálů, což je finančně náročné a je to spojeno s velkým rizikem. [16]

Jedním z používaných materiálů je křemíková anoda, která nahrazuje uhlík. Křemík má napětí vůči lithiu přibližně 0,4 V a teoretickou kapacitu 4212 mAh/g. Nevýhodou tohoto materiálu je strukturální nestabilita, avšak toto by se mohlo vyřešit použitím vhodného elektrolytu a optimalizací konstrukce elektrod popřípadě zmenšením částic a jejich enkapsulací. [17]

Dalším typem pokročilých lithiových systémů jsou akumulátory lithium-síra. Síra je látka s výbornými vlastnostmi, jako jsou vysoká teoretická kapacita 1675 mAh/g, teoretická hustota energie okolo 2800 Wh/l, nízkou cenou a přirozeným výskytem v přírodě. U těchto baterií je však problém s kompatibilitou s elektrolytem a stabilitou systému, proto je velmi často součástí elektrolytu LiNO_3 . Dalšími problémy síry je malá vodivost, jelikož se jedná o izolant a také u ní dochází k velkým objemovým změnám při cyklování. [17]

Další kombinací je Li – O_2 baterie. Tento typ sekundární baterie byl poprvé představen již v roce 1990. Bylo objeveno, že použití O_2 jako aktivního materiálu, slibuje výrazné zlepšení energetické hustoty. Avšak mezi nevýhody patří krátká životnost, odpařování elektrolytu a při vybíjení vznikají nevratné vedlejší produkty. Napětí těchto článků se pohybuje okolo 3 V, teoretická hustota energie je 10 490 Wh/L. Hlavním problémem, jaký se při tomto spojení materiálů objevuje, je nalezení vhodného elektrolytu. Dalším problémem je také vhodná konstrukce akumulátoru, aby byl přenos

iontů co nejvíce efektivní a bez vedlejších produktů či poškození elektrod. [17]

Další oblíbenou kombinací je Na-ion baterie. Stejně jako u síry, je u sodíku výhodou velký přirozený výskyt a tudíž nižší pořizovací náklady. Avšak jejich zásadní nevýhodou je menší hustota energie a nestabilita při dlouhodobém cyklování. Dalším problémem je materiál pro anodu, jelikož grafit je neaktivní pro sodné ionty. Zatím se jako nejvhodnější materiál používá hard carbon s kapacitou přibližně 300 mA/g a napětí proti sodíku 1,2 až 0,1 V. Z důvodu nestability však zatím nejsou konkurence schopné a je potřeba najít ještě optimální kombinace materiálů a poměrů mezi nimi. [17]

Posledním materiálem používaným v bateriích je hořčík. Výhodou těchto baterií je vysoká hustota energie. Ta vzniká díky tomu, že lze uložit dva elektrony na jeden iont hořčíku. Dalšími výhodami jsou vysoká teoretická kapacita 3833 mAh/g, přirozený výskyt hořčíku, nízké pořizovací náklady a výborná bezpečnost akumulátoru. Avšak zatím se v praktických případech nepodařilo dosáhnout takových hodnot, aby se tento typ akumulátoru dal prakticky využít. [17]

5 Příprava vzorků

Praktická část diplomové práce se bude zabývat vlivem tlaku na vlastnosti Li-ion akumulátoru. Prvním krokem bude vytvoření sady elektrod, na které bude aplikován lisovací tlak v rozmezí 0 – 1600 kg/cm². S těmito elektrodami budou sestaveny kompletní články a budou se zjišťovat jejich základní vlastnosti. Pro porovnání, zda pro rozdílné tlaky je optimální stejný lisovací tlak, budou vytvořeny dva typy elektrod, jeden s aktivním materiálem LiFePO₄ a druhý s aktivním materiálem LiMn₂O₄.

5.1 Článek s aktivním materiálem LiFePO₄

Základem bylo vytvořit elektrodovou pastu, ze které budou dále tvořeny elektrody. Na pastu bylo potřeba aktivního materiálu - LiFePO₄, vodivého materiálu – uhlíku (Super P) a pojiva – polyvinylidene fluoride (PVDF). Rozpouštědlem pro pastu byl N-Methyl Dipyrrrolidione (NMP).

Pro potřebné množství pasty jsme si nachystali 1,8 ml NMP, do kterého jsme přidali směs o celkové váze 0,4 g. Toto množství bylo rozděleno v poměru 10%:10%:80%, tedy 0,04 g uhlíku, 0,04 g pojiva PVDF a 0,32 g LiFePO₄. Jako první byl do roztoku NMP přidáno pojivo. Poté se musela nechat směs dobře promíchat. K tomu se využilo magnetické míchačky. Po rozmíchání jsme do směsi přidali uhlík a opět nechali promíchat. Po kvalitním rozmíchání jsme přidali LiFePO₄. Po přidání se směs nechala promíchávat v nádobce do druhého dne.

Druhého dne jsme odebrali směs z míchačky a připravili si podložní sklíčko s folií z čistého hliníku. Na folii jsme si nachystali potřebné množství pasty a poté pomocí bar coteru (koutovací tyče) velikosti 200 μm vytvořil rovinnou vrstvu. Takto vytvořená vrstva na folii byla po nanesení vložena do sušárny.

Po dvou dnech jsme vytvářeli jednotlivé elektrody. Ty se z folie vyrážely pomocí výsečnicku o průměru 18 mm. Z naší vytvořené pasty byla vytvořena sada elektrod, které byly postupně zalisovány s využitím rozdílných lisovacích tlaků od 0 do 1600 kg/cm².

Po důkladném vysušení v boxu, byl vytvořen kompletní článek, který je připraven k měření. Článek byl sestaven do měřicí cely typu ECC-Std. Pro sestavení cely byl použit rukavicový box s ochrannou argonovou atmosférou a nízkým obsahem vody a kyslíku pod 5 ppm. Jako protielektroda byl použit lithiový disk o průměru 17 mm. Separátor je ze skelných vláken. Na separátor byl aplikován elektrolyt 1 mol/l LiPF₆

(lithná sůl – lithium hexafluorofosfát) EC:DMC 1:1. Jako pracovní elektroda byla vždy použita jedna z vytvořených elektrod zalisovaná odlišným přitlakem.

5.2 Článek s aktivním materiálem LiMn_2O_4

Postup výroby článku byl totožný s výrobou popsanou v kapitole 5.1. Rozdíl byl v použitém aktivním materiálu, který je zde LiMn_2O_4 . Jako vodivý materiál byl použit uhlík, pojivem bylo PVDF a jako rozpouštědlo bylo použito NMP. Totožné také zůstaly poměry a množství mezi jednotlivými látkami. Následně se celá výroba opakovala, jak bylo popsáno výše.

Výstupem výroby byla sada elektrod, na které jsme aplikovali předem určený rozsah tlaků. Tento rozsah tlaků je stejný jako u prvního případu materiálu. Obdobné bude také měření, které bude na jednotlivých člancích prováděno.

Po naměření dat budou výsledky obou typů aktivního materiálu porovnány. Výstupem bude zjištění, zda optimální tlak je závislý i na typu aktivního materiálu či zůstává stejný.

6 Postup měření

Vytvořené cely byly připojeny na potenciostat Biologic VMP3. Pomocí zvolených elektrochemických metod se proměřovaly vlastnosti jednotlivých článků, které se lišily lisovacím tlakem pro oba zadané materiály.

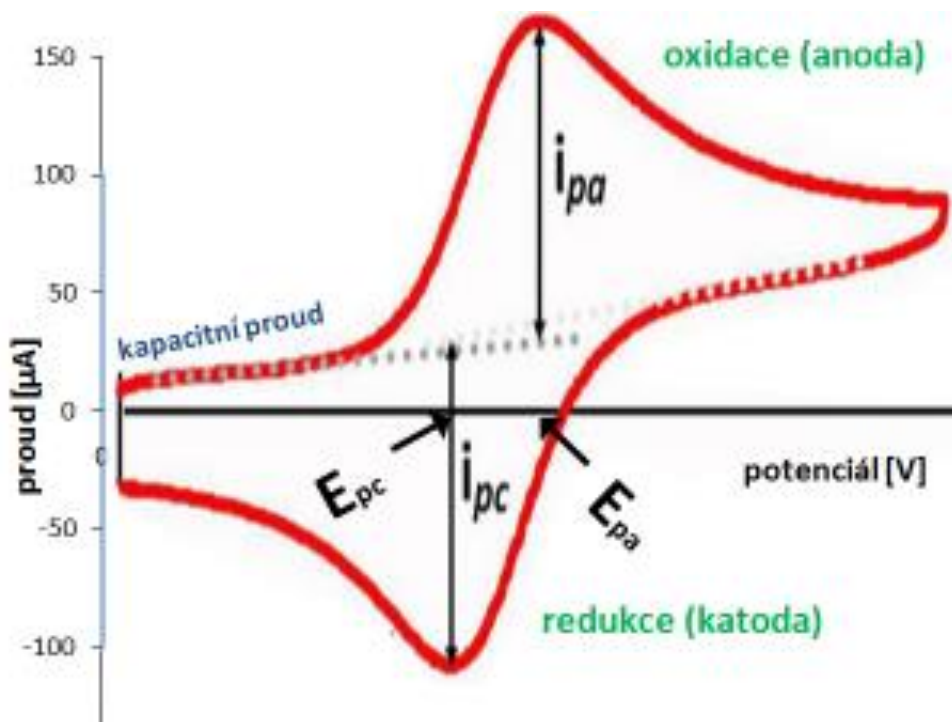
Postup měření byl zvolen takový, aby výsledky dobře charakterizovaly vlastnosti daného článku. Postup měření byl následující:

- cyklická voltametrie při rychlostech 0,5 mV/s, 1 mV/s a 5 mV/s
- první dva úvodní cykly pro zjištění reálné kapacity
- cyklování:
 - o 20 cyklů při proudu 0,5 C
 - o 5 cyklů při proudu 1 C
 - o 5 cyklů při proudu 2 C
 - o 5 cyklů při proudu 5 C
 - o Poté zpět ve stejných krocích a na závěr 10 cyklů při proudu 0,5 C

6.1 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie je metoda, při které se zkoumá proudová odezva vzorku na změnu přiloženého napětí. Na elektrody je nastaven počáteční potenciál, který je lineárně zvyšován k „zlomovému“ potenciálu a vzniká tzv. dopředný scan. Poté je potenciál snižován ke konečnému potenciálu a vzniká tzv. zpětný scan. Počáteční potenciál je zpravidla shodný s konečným potenciálem. Dopředný a zpětný scan pak tvoří jeden cyklus. Rychlost, s jakou je potenciál měněn následně určuje časové okno experimentu. [18]

Výsledkem cyklické voltametrie je tzv. voltamogram, který značí závislost proudu protékajícího soustavou na vloženém napětí. Průběh klasického voltamogramu lze vidět na Obr. 10. [18]



Obr. 10.: Průběh voltamogramu [18]

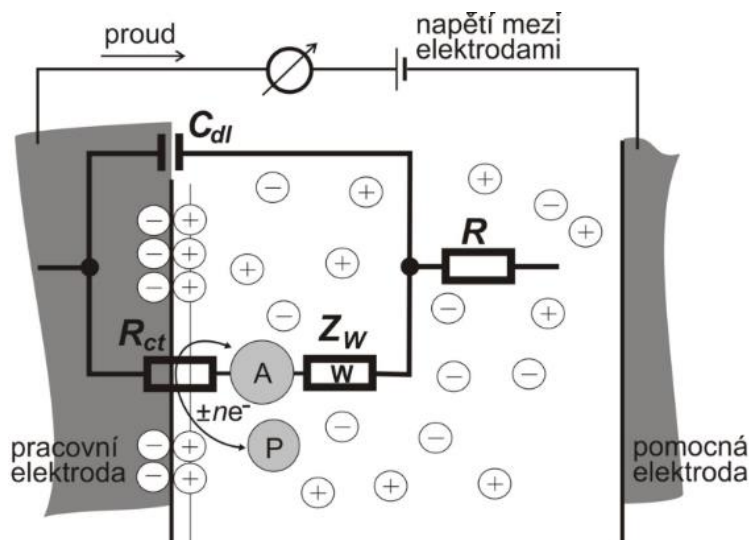
6.2 Galvanostatické cyklování

Tato metoda se využívá k analýze katodového materiálu v reálných podmínkách. Mezi měřicími elektrodami (pracovní a protilehlou) prochází konstantní proud, přičemž sledujeme napětí jako funkci času mezi minimální a maximální hodnotou. Proud je nastavován jako podíl či jako násobek stanovené vybíjecí kapacity elektrody. Tento proud se označuje jako C , kdy C je náboj dodaný za jednu hodinu odpovídající kapacitě katodového materiálu. Touto metodou získáme informace o vlastnostech článku, jako jsou kapacita, stabilita článku a cyklovatelnost. Pomocí této metody lze zjišťovat také vliv teploty na testovaný materiál, kdy měření probíhá v termostatickém boxu za zvýšené pracovní teploty. [10], [19]

6.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

Prochází-li elektrochemickým článkem elektrický proud, dochází na elektrodách k polarizačním jevům. Důvodem vzniku těchto jevů, je rychlost některých z kroků, ze kterých se skládá elektrodový proces. Těmito kroky jsou přenos elektroaktivního materiálu mezi povrchem elektrody a roztokem, reakce přenosu náboje a odpor v roztoku elektrolytu. Jednotlivé kroky elektrodového procesu si lze představit jako

„odpory“ a „impedance“, které ovlivňují velikost proudu procházející elektrodou. Díky tomu lze elektrodu pospat náhradním elektrickým odvodem. Pro elektrodu v elektrochemické cele se často využívá tzv. Randlesova ekvivalentního obvodu. Obvod obsahuje kapacitu elektrické dvojvrstvy C_{dl} , odpor elektrolytu R , reakční odpor R_{ct} a tzv. Warburgovu impedanci Z_W , která představuje transport částice z roztoku k povrchu elektrody. Schéma Randlesova ekvivalentního odvodu, kde jsou znázorněny jednotlivé komponenty, lze vidět na Obr. 11. [20]



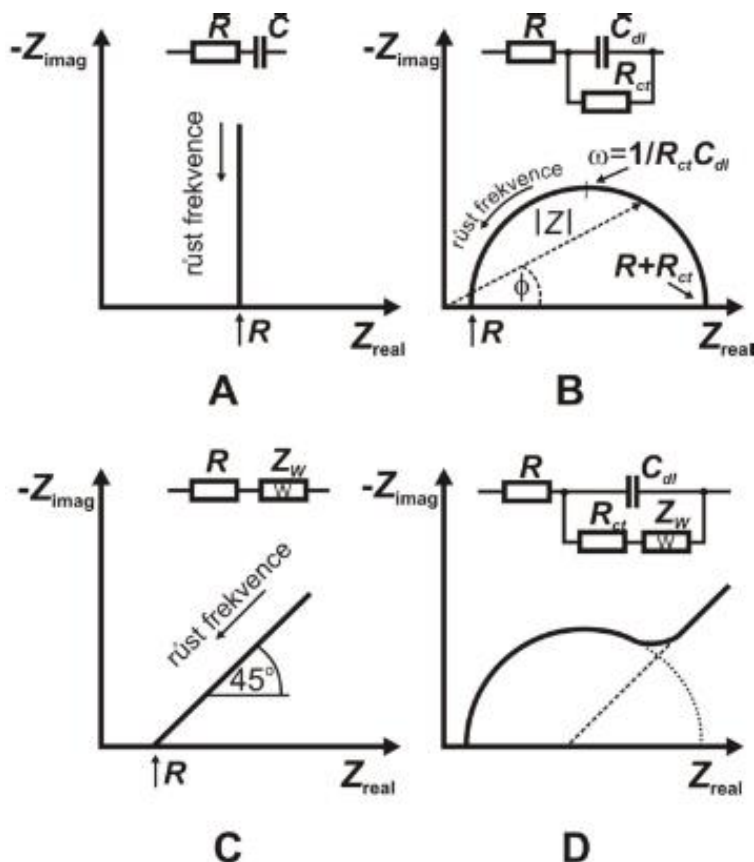
Obr. 11.: Randlesův ekvivalentní odvod [20]

Pokud takto definovanou elektrodou prochází střídavý proud o řízené frekvenci, začnou se její jednotlivé komponenty projevovat při různých frekvencích rozdílně. Díky fázovému usměrnění proudu, vhodným zobrazením a interpretaci dat lze charakterizovat vlastnosti dané elektrody. [20]

Celková impedance obvodu Z , jímž prochází střídavý proud sinusového tvaru, lze vyjádřit součtem reálné a imaginární složky, kde reálná složka je frekvenčně nezávislá a imaginární závislá. Výstupem impedanční spektroskopie je nejčastěji závislost těchto dvou složek při různých frekvencích, tzv. Nyquistův graf. [20]

Na výsledném grafu se různé kombinace odporů a kapacit projevují odlišně. Při zapojení odporu a kapacity v sérii je výsledný graf série bodů, kde každý odpovídá určité frekvenci, ležících na přímce rovnoběžné s imaginární osou. Při vysokých frekvencích protíná přímka reálnou osu v bodě odpovídající hodnotě odporu R (Obr. 12 A). Pokud je odpor s kapacitou v paralelním zapojení, graf má tvar polokružnice. Z ní lze určit celkovou impedanci obvodu a fázový úhel, jímž se liší registrovaný úhel od vstupního sinusového napětí (Obr. 12 B). Pokud by byl elektrodový děj řízen pouze difúzí, určoval by tvar grafu pouze Warburgova impedance a graf by měl tvar přímky o

směrnici 45°(Obr. 12 C). [20]



Obr. 12.: Nynquistův graf pro různé ekvivalentní odvoody elektrody [20]

V případech reálné elektrody se zpravidla projevují všechny uvedené jevy, tudíž i výsledný graf je kombinací průběhů křivek (Obr. 12 D). Navíc křivky v praxi jsou často charakterizovány složitějšími náhradními obvody, kde na procházející proud mají vliv další impedance. [20]

6.4 Rastrovací elektronový mikroskop SEM

Elektronová mikroskopie je analogií pro klasickou optickou mikroskopii, avšak místo zdroje světla je zde elektronová tryska a optické čočky jsou nahrazeny nejčastěji elektromagnetickými čočkami. Výsledný zvětšený obraz je zaznamenáván na film či je snímán CCD kamerou. Pomocí elektronových mikroskopů lze rozlišit detaily řádově v desetinách až jednotkách nm. Rastrovací elektronovou mikroskopií lze pozorovat kovové či pokovené suché vzorky, které jsou ve vakuu.[21]

U rastrovací (skenovací) elektronové mikroskopie rastruje primární elektronový paprsek povrch vzorku řádek po řádku. Z každého místa na vzorku jsou primárním svazkem vybuzeny signály, které přináší informace o topografii, materiálovém složení a

chemickém složení analyzovaného vzorku. Rozlišujeme 4 skupiny elektronů, které opouštějí povrch vzorku: zpětně odražené elektrony (poskytují informaci o topografii vzorku a materiálovém složení), sekundární elektrony (převážně topografická informace), augerovy elektrony (prvková analýza) a primární elektrony. Tyto elektrony jsou detekovány určitým typem detektoru a následně je vytvořen obraz vzorku [21]

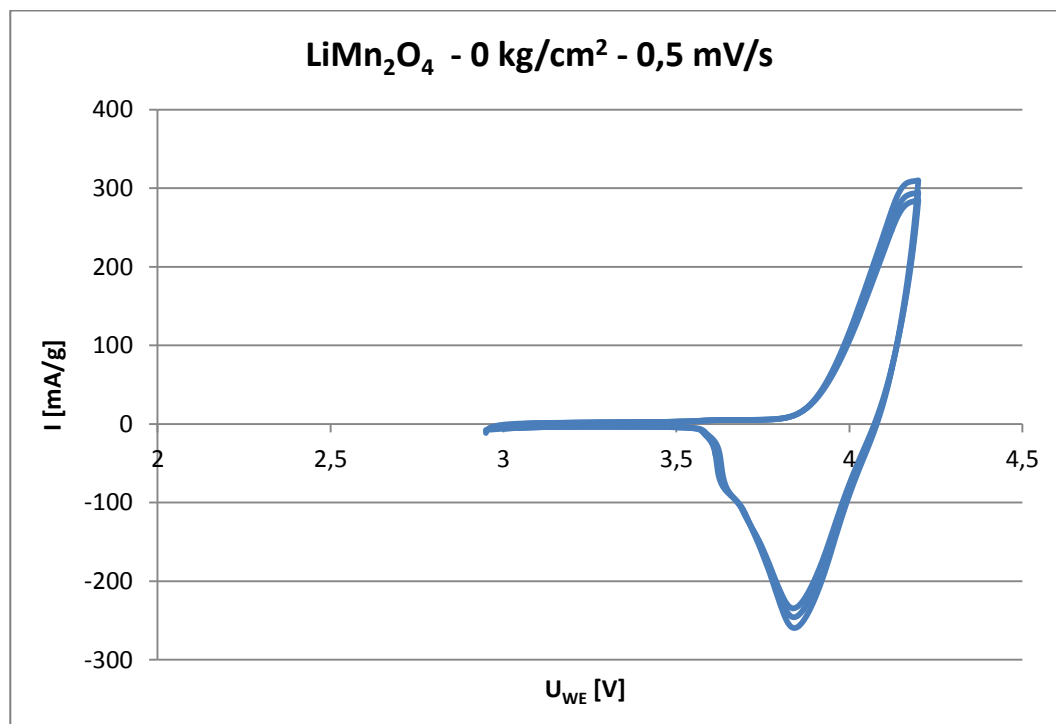
7 Výsledky měření pro materiál LiMn_2O_4

Abychom mohli určit optimální tlak na lisování elektrod, z daného rozsahu bylo zvoleno 5 rozdílných tlaků, což byly 0 kg/cm^2 , 400 kg/cm^2 , 800 kg/cm^2 , 1200 kg/cm^2 a 1600 kg/cm^2 . Z těchto zalisovaných elektrod byly vytvořeny cely, které se proměřily podle výše popsaného postupu. Z výsledků všech měření byly vytvořeny grafy, které jsou dále popisovány. Tyto výsledky měření jsou rozděleny na podkapitoly podle měřicí metody, kde se dále dělí na jednotlivé lisovací tlaky. Na konci každé části je popsán závěr celého měření.

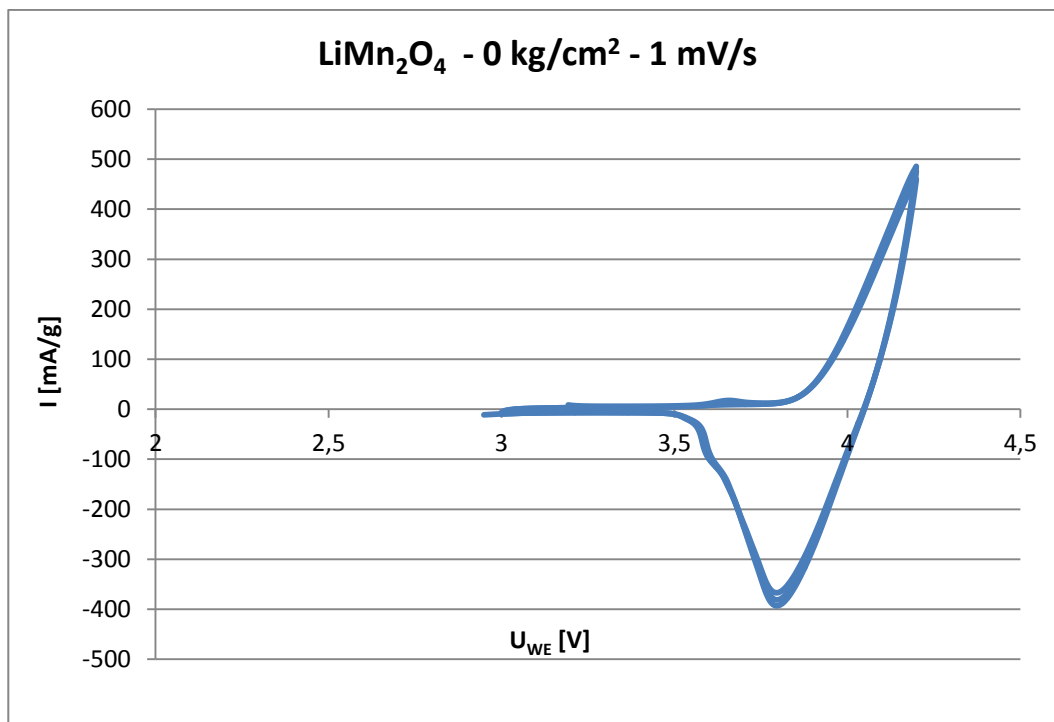
7.1 Cyklická voltametrie

Jak bylo výše zmíněno, při cyklické voltametii se měří proudová odezva vzorku na změnu přiloženého napětí. Výsledkem měření je tzv. voltamogram. V měření bylo nastaveno potenciálové okno $2,5 - 4,2 \text{ V}$, předpokládaná kapacita aktivní hmoty elektrody byla 120 mA/g . V měření jsme měnili rychlost změny potenciálu. Rychlosti byly nastaveny na $0,5 \text{ mV/s}$, 1 mV/s nebo 5 mV/s .

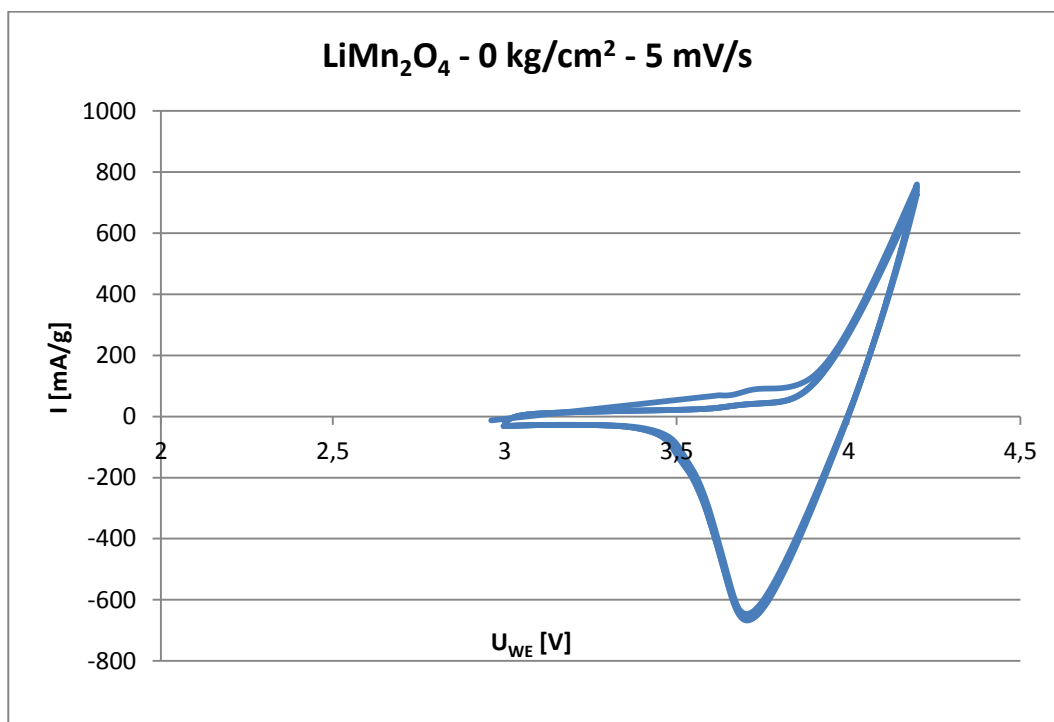
Vytvořené grafy pro lisovací tlak 0 kg/cm^2 z naměřených dat lze vidět na Graf 1 až Graf 3.



Graf 1.: Voltamogram materiálu LiMn_2O_4 , rychlost změny potenciálu $0,5 \text{ mV/s}$



Graf 2.: Voltamogram materiálu LiMn₂O₄, rychlost změny potenciálu 1 mV/s

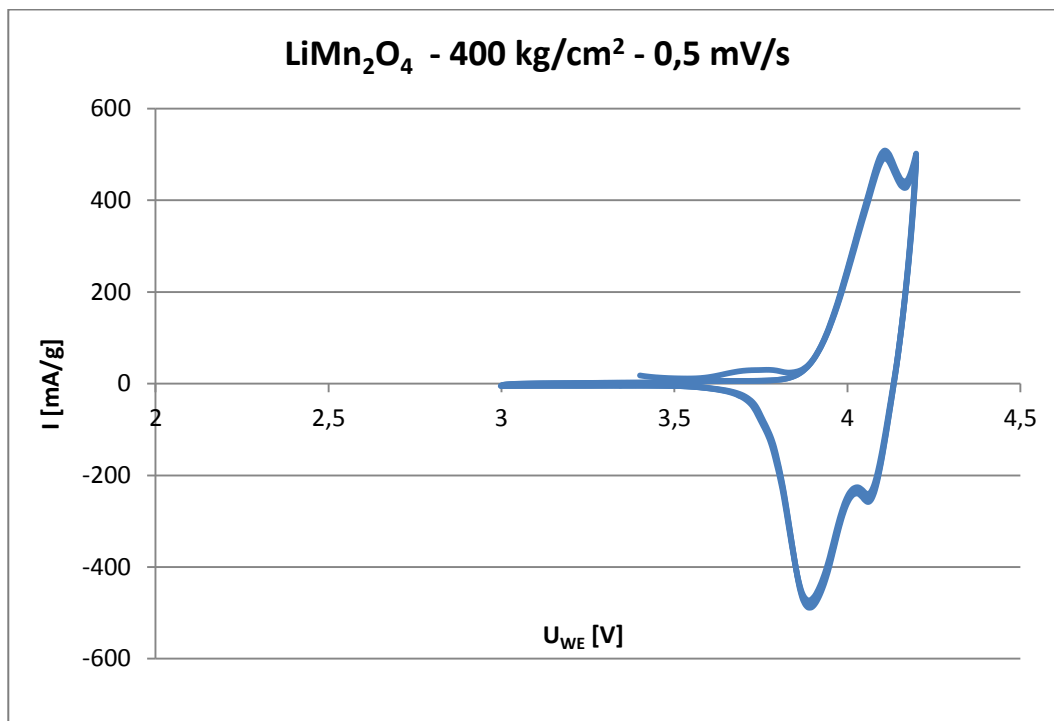


Graf 3.: Voltamogram materiálu LiMn₂O₄, rychlost změny potenciálu 5 mV/s

Na jednotlivých grafech lze vidět, že k ideálnímu průběhu voltamogramu se nejvíce přibližuje Graf 3, který má nejmenší rychlost změny potenciálu. Díky pomalé změně potenciálu mohl materiál na tuto změnu lépe reagovat. Jakmile se ale rychlost

změny velikosti potenciálu zvýšila, ztratily se detaily zakřivení průběhu CV.

Pro další lisovací tlaky jsou zobrazeny pouze průběhy s nejnižší rychlostí změny potenciálu.

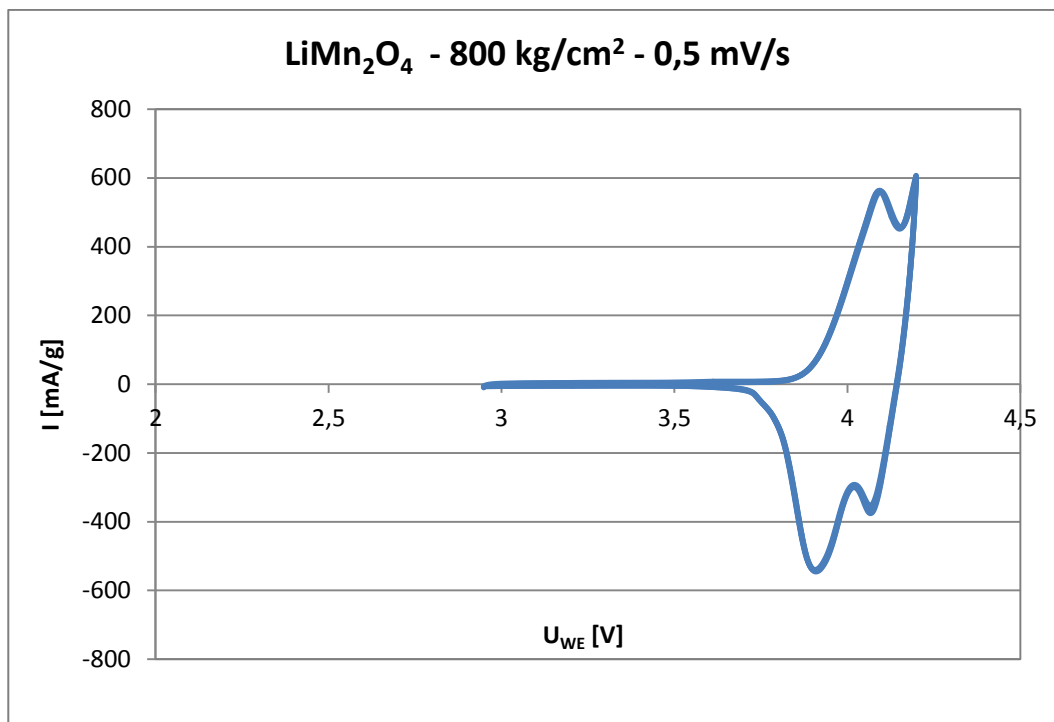


Graf 4.: Voltamogram pro materiál LiMn₂O₄, rychlost změny potenciálu 0,5 mV/s

Na Graf 4 lze vidět průběh CV materiálu LiMn₂O₄ pro lisovací tlak 400 kg/cm².

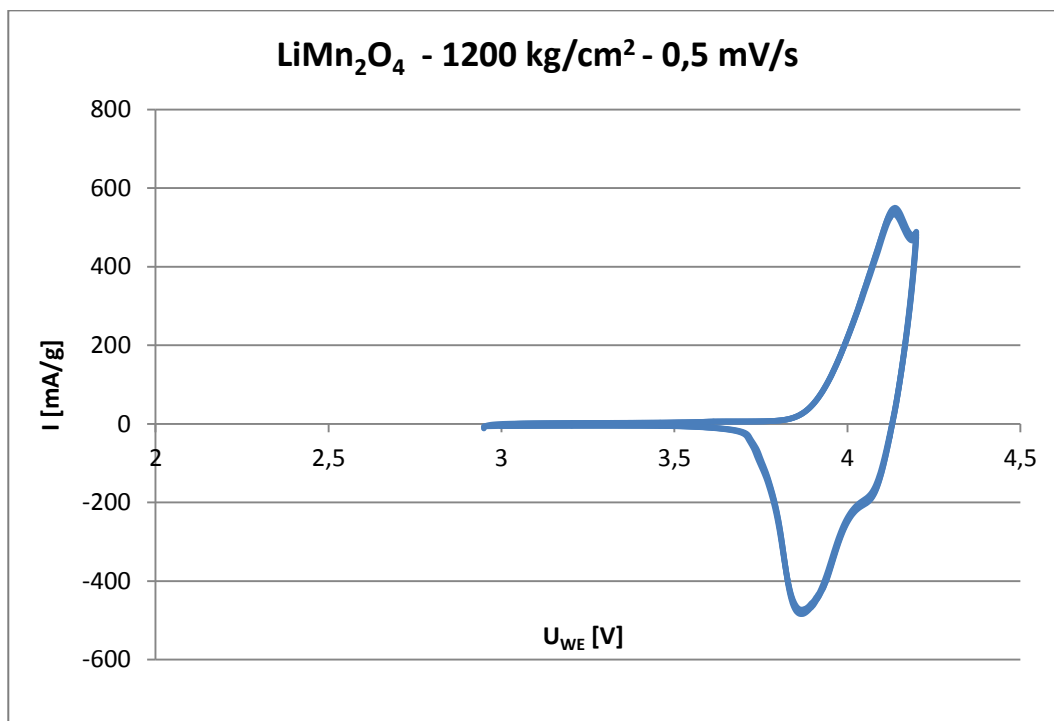
Na průběhu CV lze vidět zlepšení, jelikož je patrné rozdělení píků. Toto zdvojení je způsobeno tím, že u materiálu dochází k dvojité redoxně/oxidační reakci, kdy se oxiduje a redukuje Mn²⁺ na Mn³⁺ a následně na Mn⁴⁺. Materiál dosahuje také vyšších hodnot proudu než Graf 1.

Poté byla měřena elektroda, která byla zalisována tlakem 800 kg/cm². Průběh tohoto měření lze vidět na Graf 5. Je zde mnohem patrnější rozdělení píku, a také hodnota proudu narůstá.



Graf 5.: Voltamogram pro materiál LiMn₂O₄, rychlost změny potenciálu 0,5 mV/s

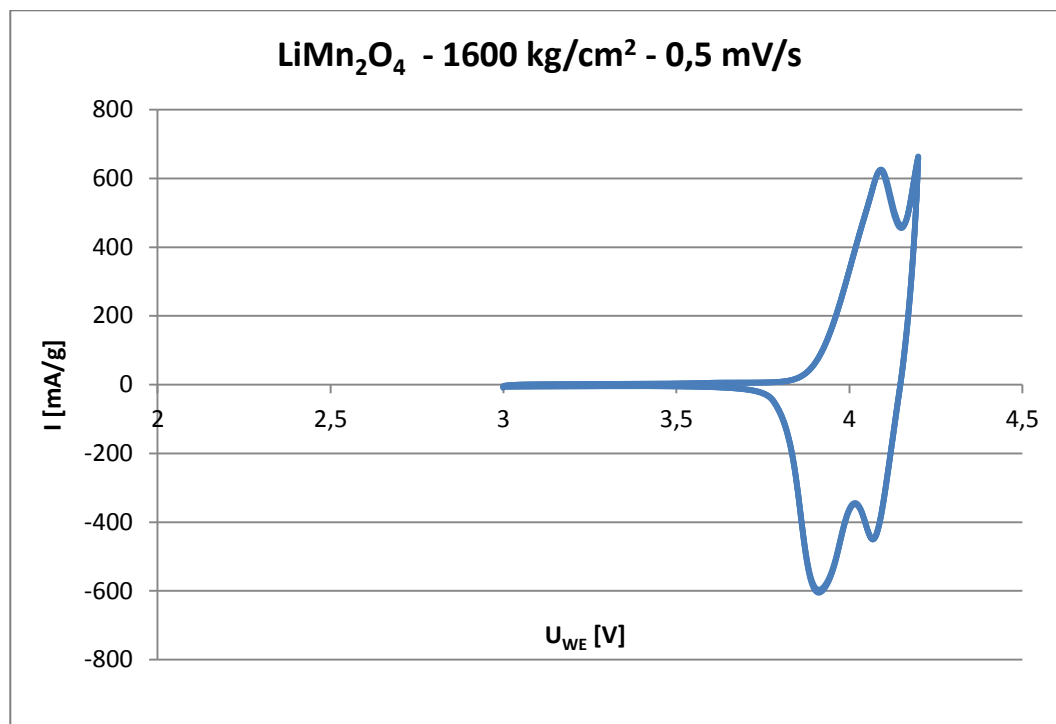
Dalším zkoumaným tlakem bylo 1200 kg/cm². Jeho průběh pro nejnižší rychlost lze vidět na Graf 6.



Graf 6.: Voltamogram pro materiál LiMn₂O₄, rychlost změny potenciálu 0,5 mV/s

Rozdvojení píku není tak zřetelné, lze proto předpokládat zhoršení vlastností při tomto lisovacím tlaku.

Nejvyšším lisovacím tlakem byl 1600 kg/cm^2 , výsledné měření CV lze vidět na Graf 7.



Graf 7.: Voltamogram pro materiál LiMn_2O_4 , rychlost změny potenciálu $0,5 \text{ mV/s}$

Při tomto tlaku je opět patrné rozdvojení hlavního píku. Současně se opět zvýšila hodnota dosaženého proudu.

Po porovnání průběhu voltamogramů lze říct, že se zvyšujícím se lisovacím tlakem se zlepšoval i jejich průběh. Rychlost $0,5 \text{ mV/s}$ je nejvhodnější pro vykreslení jednotlivých píků, což je dobře patrné při zalisování od určitého tlaku výše, u nezalisované elektrody tyto píky splývají do jednoho.

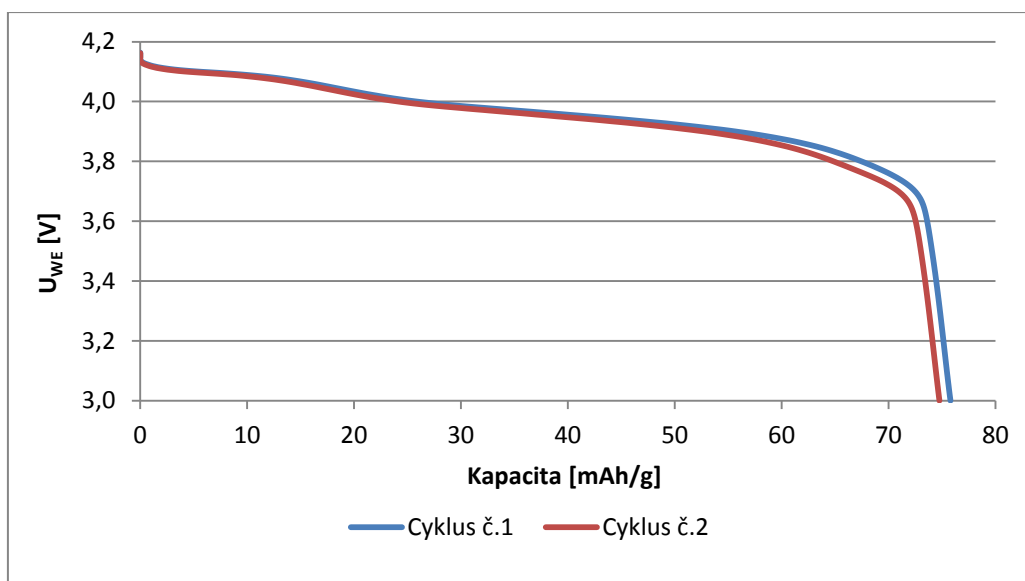
V Tab. 2 lze vidět maximální a minimální hodnoty hlavních píků jednotlivých voltamogramů. Lze vidět, že se zvětšující se rychlostí, dosahují jednotlivé proudové odezvy daných elektrod vyšších hodnot, jelikož materiál reaguje na rychlejší změnu napětí. Také u většiny průběhu dosahuje proudová odezva stejných hodnot jak v kladných tak záporných hodnotách.

Hodnota i_{pa} odpovídá oxidačnímu proudu, nebo-li proudu na anodě. Jedná se o maximální hodnoty v grafech. Naopak hodnota i_{pc} je redukční proud, nebo-li proud na katodě. V průběhu grafů se jedná o minimální hodnoty.

Tab. 2.: Maximální a minimální hodnoty proudů hlavních píků pro materiál LiMn_2O_4

Rychlost změny potenciálu	0,5 mV/s		1 mV/s		5 mV/s	
Lisovací tlak	i_{pc} [mA/g]	i_{pa} [mA/g]	i_{pc} [mA/g]	i_{pa} [mA/g]	i_{pc} [mA/g]	i_{pa} [mA/g]
0 kg/cm ²	-260	310	-390	490	-670	760
400 kg/cm ²	-490	480	-740	880	-1760	2010
800 kg/cm ²	-540	606	-840	920	-1890	2100
1200 kg/cm ²	-480	550	-710	900	-1190	1350
1600 kg/cm ²	-600	660	-980	1050	-2290	2630

Pro určení reálné kapacity bylo provedeno cyklování po dobu dvou cyklů proudem 0,5 C za předpoklad, že kapacita vzorku bude 120 mAh/g. Po tomto cyklování byla následně odečtena reálná hodnota kapacity daného vzorku. Pro ukázkou je zobrazena na Graf 8 závislost kapacity na napětí pouze pro lisovací tlak 0 kg/cm². Výsledné hodnoty reálných kapacit pro jednotlivé články lze vidět v Tab. 3. Je vidět, že se zvyšujícím se tlakem, roste i kapacita celého článku. Tyto zjištěné hodnoty kapacit, byly následně použity pro nastavení dalšího měření pomocí dlouhodobého – galvanostatického cyklování.



Graf 8.: Závislost kapacity na napětí pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 0 kg/cm²

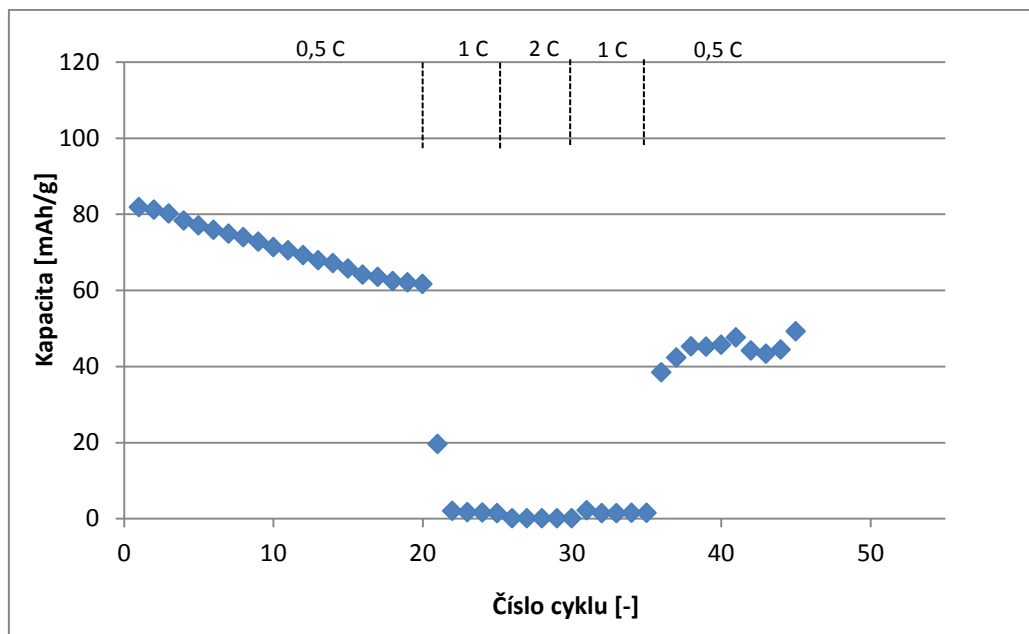
Tab. 3.: Hodnoty reálné kapacity pro materiál LiMn_2O_4 pro jednotlivé lisovací tlaky

Lisovací tlak [kg/cm²]	Reálná kapacita [mAh/g]
0	75
400	90
800	95
1200	97
1600	98

7.2 Galvanostatické cyklování

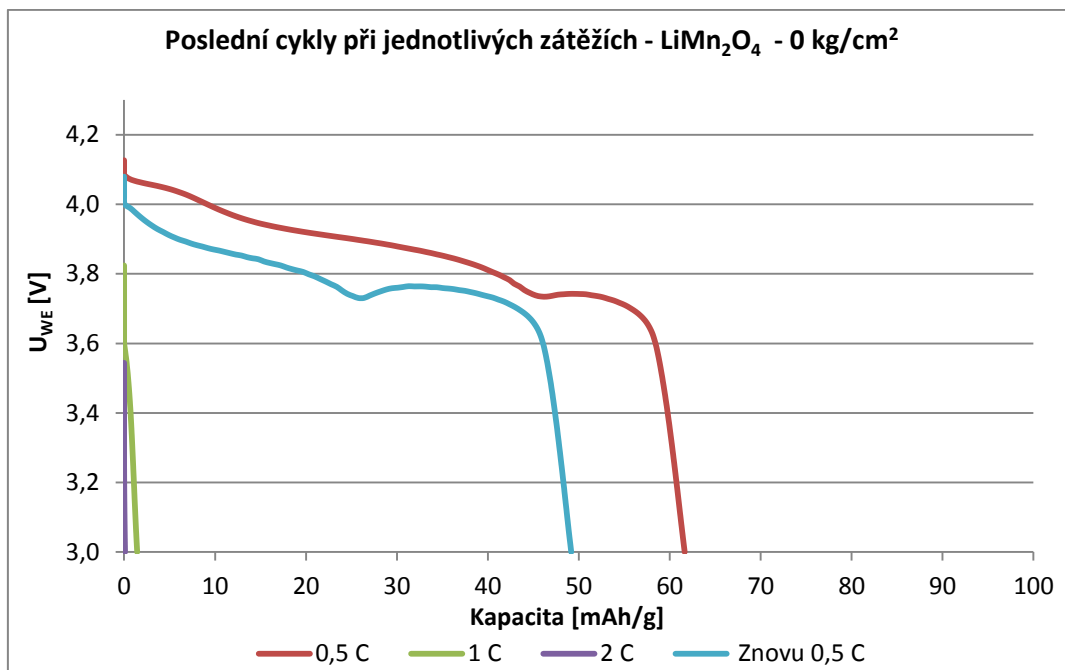
Tato metoda se využívá k analýze materiálu v reálných podmínkách. Článkem prochází konstantní proud, přičemž je sledováno napětí jako funkci času mezi minimální a maximální hodnotou. Postup měření byl zvolen předem a byl totožný pro každý lisovací tlak. Jediným rozdílem byl lisovací tlak 0 kg/cm^2 , zde byl maximální proud jen 2 C, jelikož už při této hodnotě klesla kapacita na minimální hodnoty.

Na jednotlivých grafech, sledujeme změnu kapacity v závislosti na změně velikosti proudu. Při analýze naměřených dat hlavně sledujeme, pokles kapacity při zvýšené zátěži, ten chceme co nejmenší, a také rozdíly kapacit při stejné zátěži. Pro lepší vizuální porovnání, jak se měnila kapacita na konci jednotlivých cyklů, byly vytvořeny grafy závislosti kapacity na napětí.



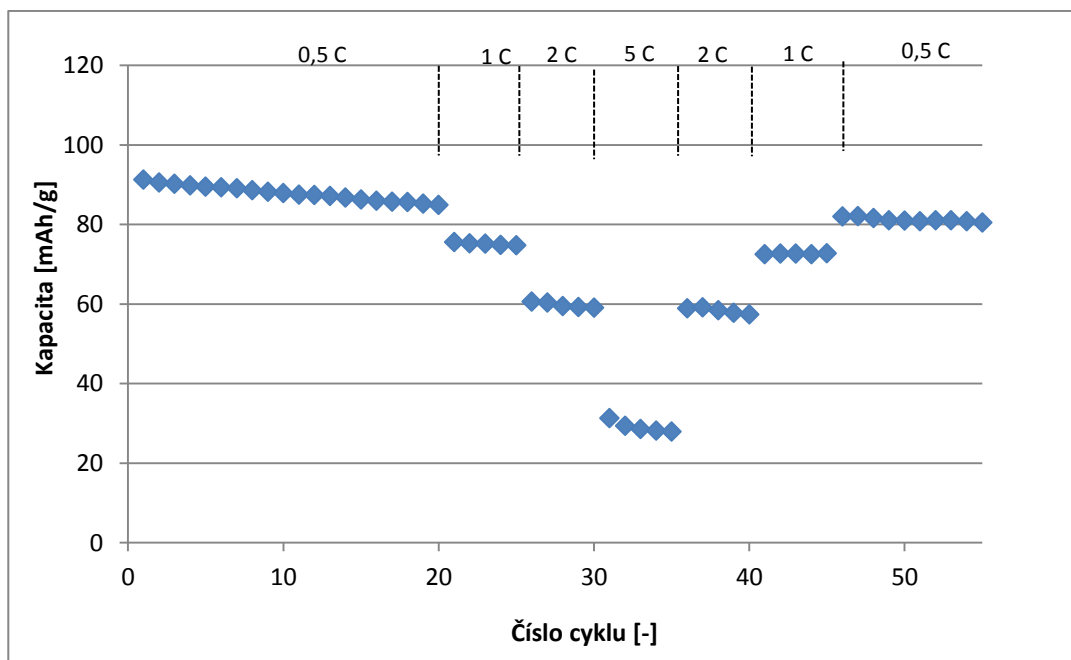
Graf 9.: Průběh cyklování pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 0 kg/cm^2

Na Graf 9 je zobrazen průběh cyklování pro nelisovanou elektrodu. Jak bylo řečeno, další zvýšení zátěže nebylo potřeba, jelikož již při zátěži 2 C byla kapacita nulová. Na začátku cyklování byla kapacita tohoto článku $81,8 \text{ mAh/g}$, na konci cyklování byla $49,2 \text{ mAh/g}$. Pokles kapacity v průběhu celého cyklování byl $39,9 \%$. Dále byl porovnáván pokles kapacity po cyklování se zvyšující se zátěží. Po prvních dvaceti cyklech cyklování $0,5 \text{ C}$ klesla kapacita o $24,7 \%$. Při změně zatížení z $0,5 \text{ C}$ na 1 C došlo k výraznému poklesu kapacity o $98,2 \%$ a při následném cyklování proudem 2 C činil pokles kapacity $99,9 \%$.



Graf 10.: Poslední cykly jednotlivých zátěžích pro materiál LiMn_2O_4 , lisovacím tlaku 0 kg/cm^2

Na Graf 10 lze vidět průběhy kapacit při zátěžích. Nelisovaný vzorek byl tedy z pohledu změny zatížení a stability kapacity extrémně nestabilní. Navíc jeho vybíjecí charakteristiky byly značně zdeformované.

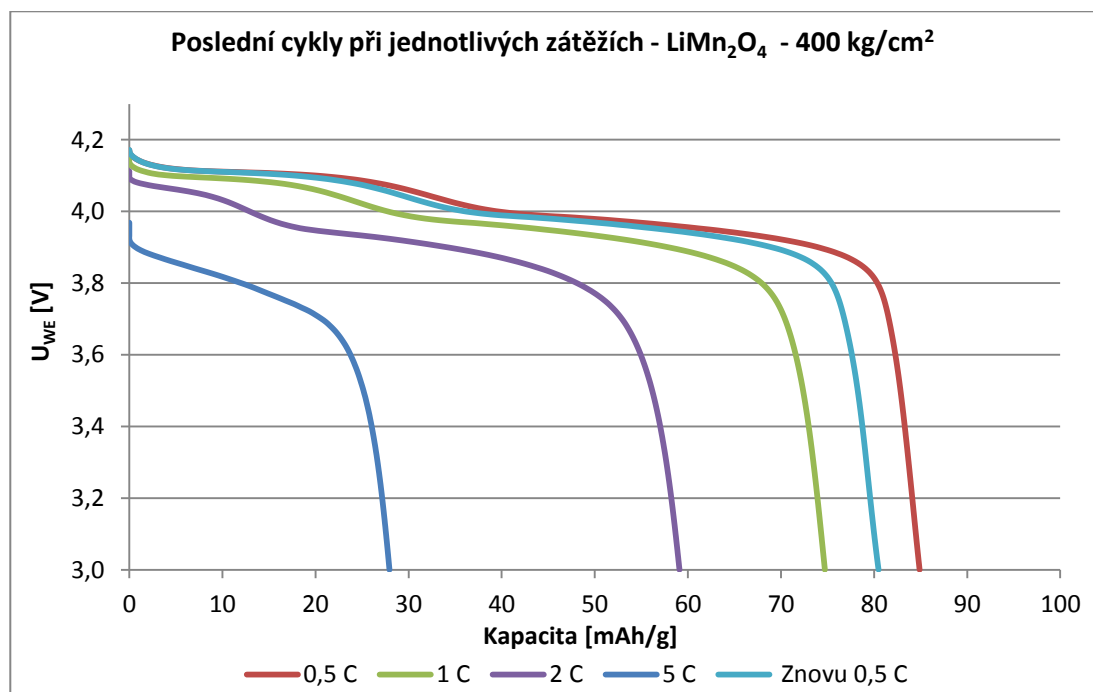


Graf 11.: Průběh cyklování pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 400 kg/cm^2

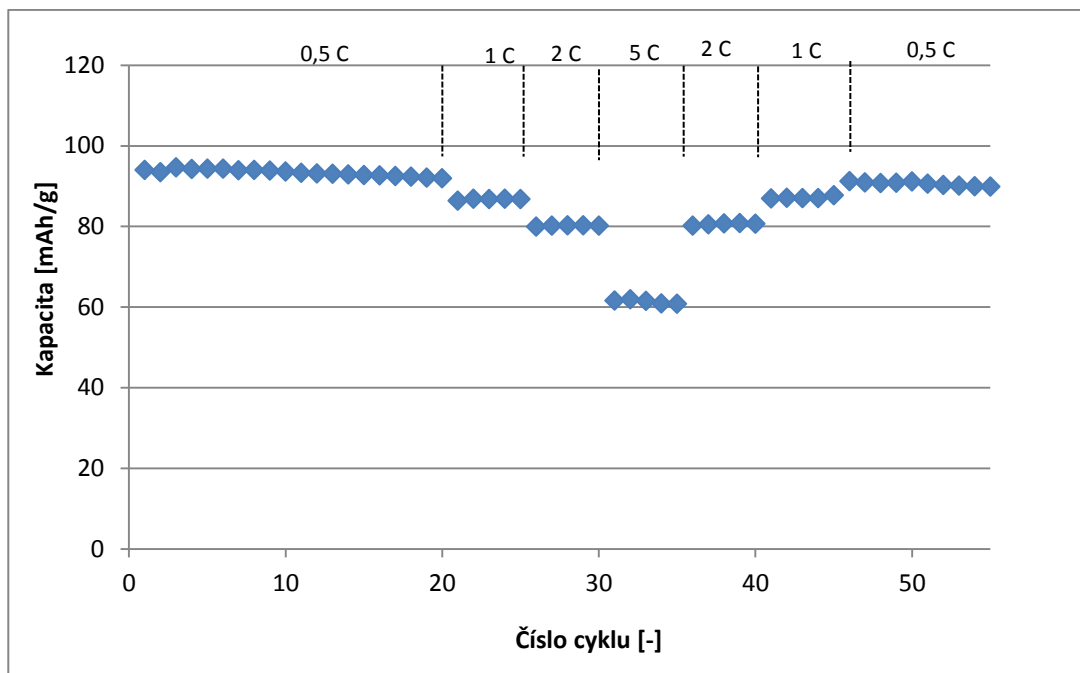
Při použití tlaku 400 kg/cm^2 lze vidět na Graf 11 určité zlepšení. Článek dokáže pracovat i při větší zátěži, ale dochází u něj k velkému poklesu kapacity s růstem

zatížení. Při zpětném snižování zátěže se hodnota kapacity přibližuje prvotní, ale celkově má konečná kapacita nižší hodnotu než počáteční. Na začátku cyklování byla hodnota kapacity 91,2 mAh/g, na konci cyklování dosahovala hodnota 80,5 mAh/g, kapacita tedy klesla o 11,8 %. Pokles kapacity po cyklování 0,5 C byl 6,9 %, po cyklování 1 C pak 18, 1%, po cyklování 2 C 35, 2% a po cyklování 5 C byl pokles 69,4 %. Lze vidět, že kapacita klesá, ale mnohem méně, než při měření s nelisovanou elektrodou.

Na Graf 12 lze vidět průběhy posledních cyklů při zátěžích. Je patrné, že průběhy už nejsou deformované jako při nelisované elektrodě, avšak stále je průběh zatížen poklesem kapacity při zvyšující se zátěži a také poklesem potenciálu vybíjecího platu, který při největším zatížení klesl na úroveň 3,8 V.

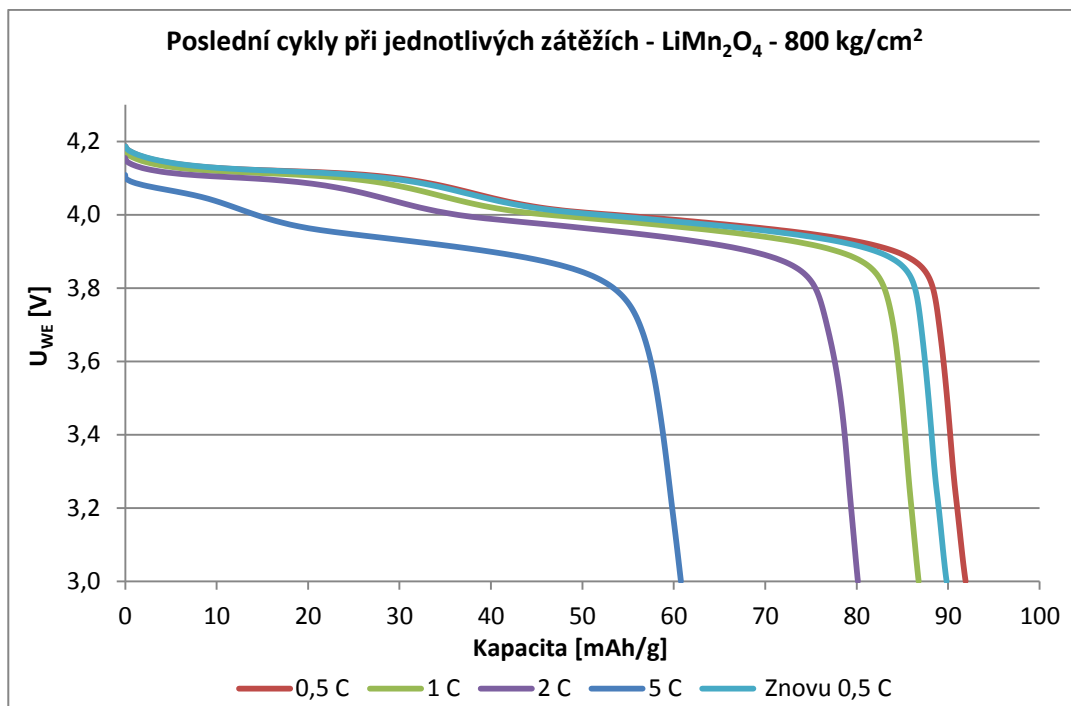


Graf 12.: Poslední cykly jednotlivých zátěží pro materiál LiMn_2O_4 , lisovacím tlaku 400 kg/cm²



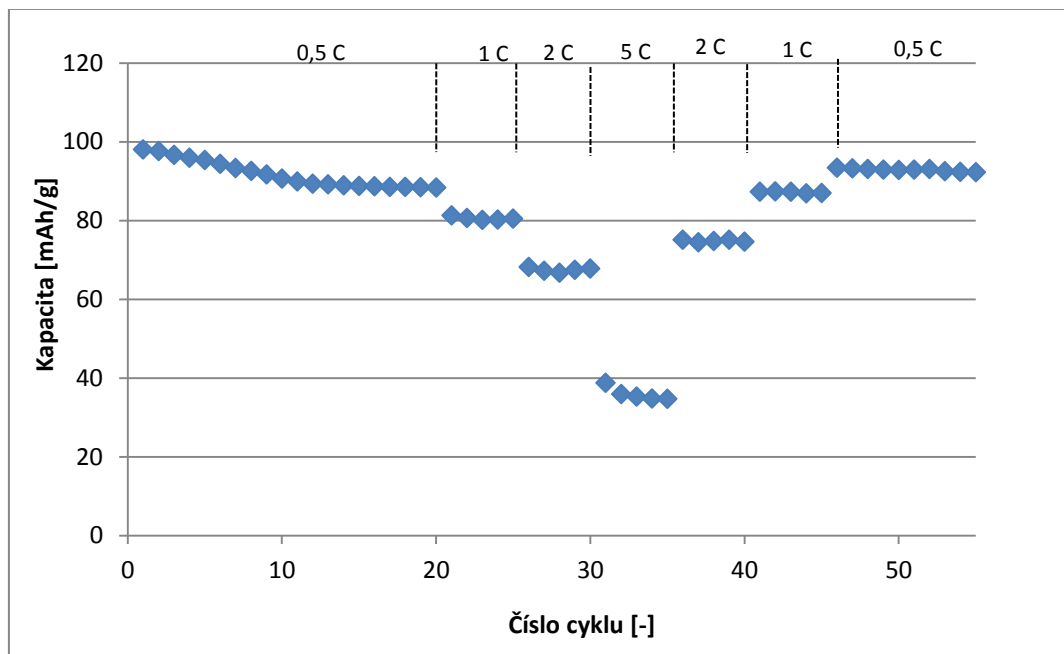
Graf 13.: Průběh cyklování pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 800 kg/cm^2

Při ještě vyšším tlaku, 800 kg/cm^2 , je rozdíl kapacity mezi zátěží $0,5 \text{ C}$ a 5 C menší, jak můžeme vidět na galvanostatickém cyklování zobrazeném na Graf 13. Při zpětném snižování zátěže se hodnota kapacity vrací na hodnoty podobné jako při prvním měření o stejné zátěži. Na začátku měření byla kapacita $93,9 \text{ mAh/g}$, na konci cyklování klesla na hodnotu $89,8 \text{ mAh/g}$, celkově klesla o pouhé $4,4 \%$. Pokles kapacity po jednotlivých zátěžích byl menší, po cyklování $0,5 \text{ C}$ byl pokles $2,7 \%$, po cyklování 1 C byl $7,6 \%$, po cyklování 2 C byl pokles $14,7 \%$ a po největší zátěži byl pokles kapacity $35,3 \%$.



Graf 14.: Poslední cykly jednotlivých zátěžích pro materiál LiMn_2O_4 , lisovacím tlaku 800 kg/cm^2

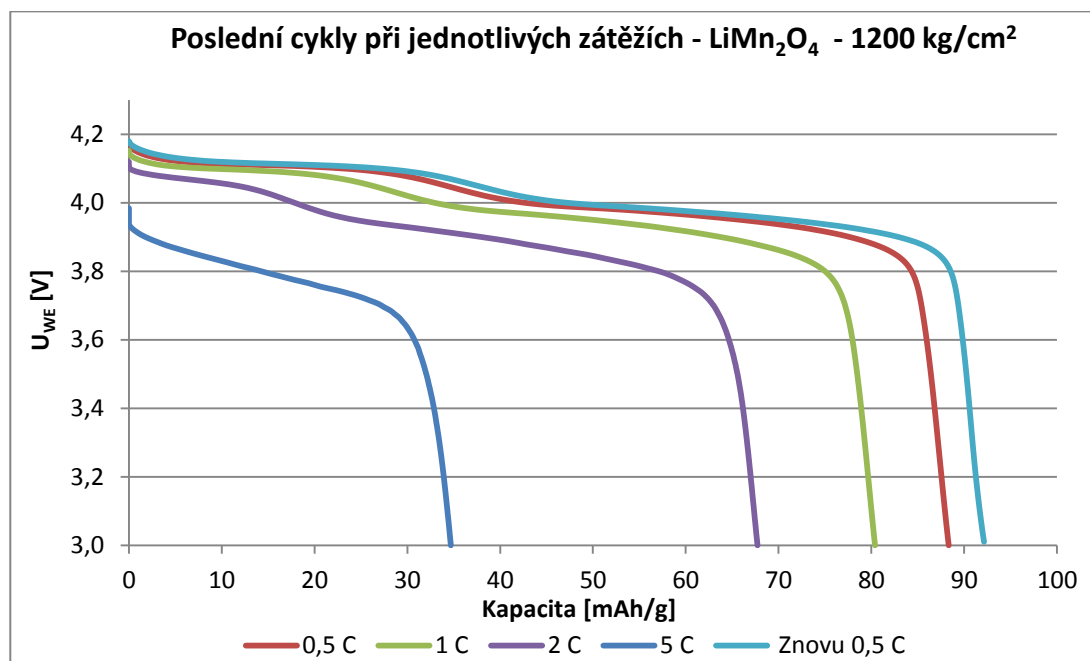
Pomocí Graf 14 lze dobře porovnat změny kapacity v závislosti na zátěži. Celkově lze říct, že sice klesá kapacita i potenciál, ale mnohem méně a také střední hodnota vybíjecího platu při nejvyšším zatížení přesahuje 3,9 V.



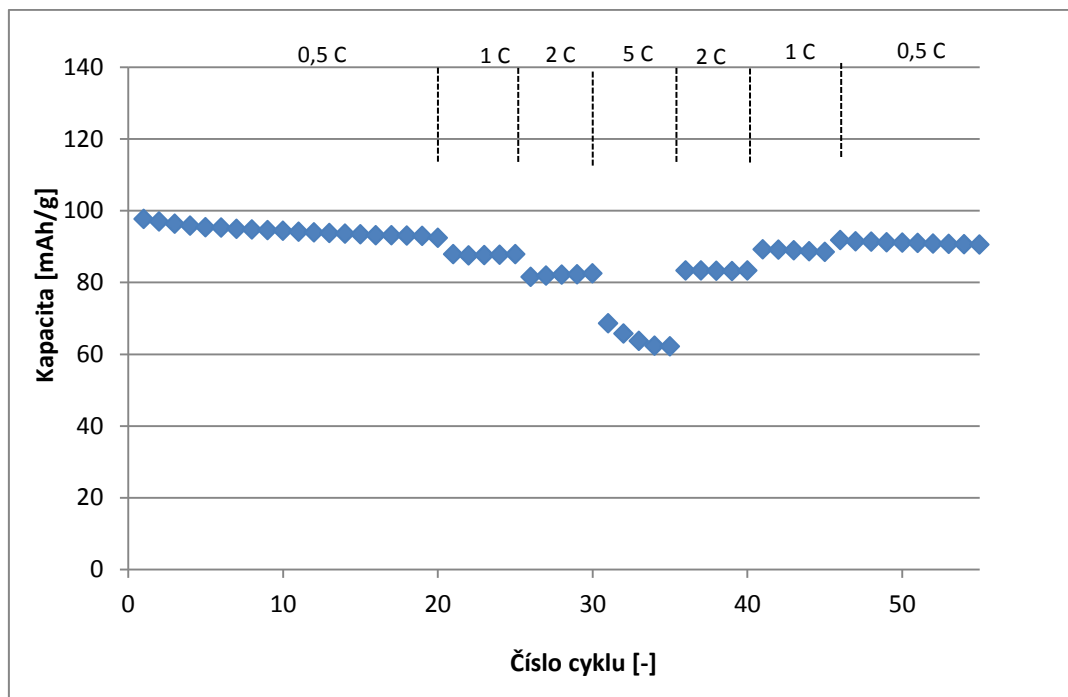
Graf 15.: Průběh cyklování pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 1200 kg/cm^2

Při dalším zvyšování lisovacího tlaku, na hodnotu 1200 kg/cm^2 , jsou naměřené výsledky horší než pro tlaku 800 kg/cm^2 . Toto zhoršení lze vidět na Graf 15. Při největší zátěži dochází k velkému poklesu kapacity. Kapacita článku před začátek cyklování byla $97,9 \text{ mAh/g}$, po celém cyklování klesla kapacita na $92,2 \text{ mAh/g}$. Kapacita v tomto případě klesla o $5,9 \%$. Pro měření se zátěží $0,5 \text{ C}$ byl pokles $9,8 \%$, při zátěži 1 C byl pokles $17,9\%$ u zátěže 2 C byl $30,8 \%$ a při maximální zátěži byl dokonce $64,6 \%$. Průběhy měření nejsou zcela lineární a při zpětném snižování zátěže se kapacita nevrátí do původní hodnoty, ale dosahuje vyšších hodnot což je přinejmenším zvláštní.

Průběhy kapacit, které jsou na Graf 16, nejsou deformované. A jak bylo popsáno výše, dochází k většímu poklesu kapacity. Hodnota potenciálu dosahovala opět hodnoty okolo $3,9 \text{ V}$.

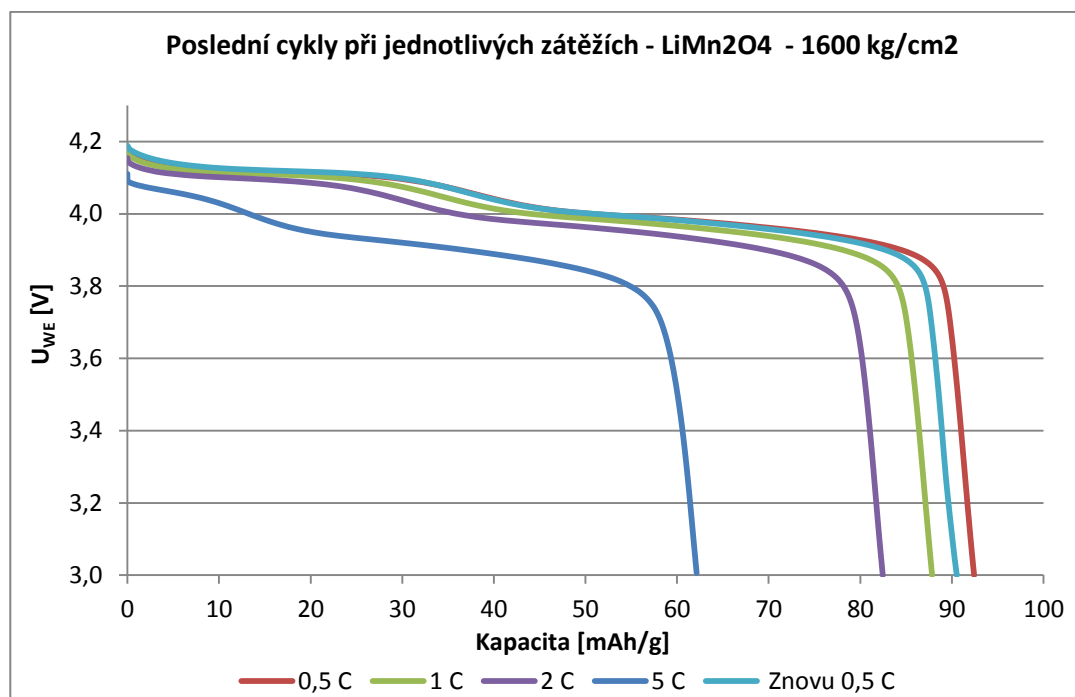


Graf 16.: Poslední cykly jednotlivých zátěžích pro materiál LiMn_2O_4 , lisovacím tlaku 1200 kg/cm^2



Graf 17.: Průběh cyklování pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 1600 kg/cm^2

Při cyklování s nejvyšším lisovacím tlakem nedochází k velkému poklesu kapacity při zátěži 5 C, ale průběh tohoto měření má klesající charakter. Jak lze vidět na Graf 17. Také hodnota kapacity na konci cyklování je nižší než počáteční. Tento rozdíl lze vidět také na Graf 18. Na začátku měření byla kapacita 97,7 mAh/g, na konci měření měla hodnotu 90,5 mAh/g což byl pokles o 7,3 %. Také při jednotlivých zátěžích nejsou ztráty kapacity tolik vysoké. Po cyklování 0,5 C je ztráta kapacity 5,3 %, po cyklování 1 C je 10,1 %, po cyklování 2 C je ztráta kapacity 15,6 % a při největší zátěži je ztráta kapacity 36,4 %. V tomto případě však hodnota potenciálu dosahuje hodnot přibližně 3,9 V.



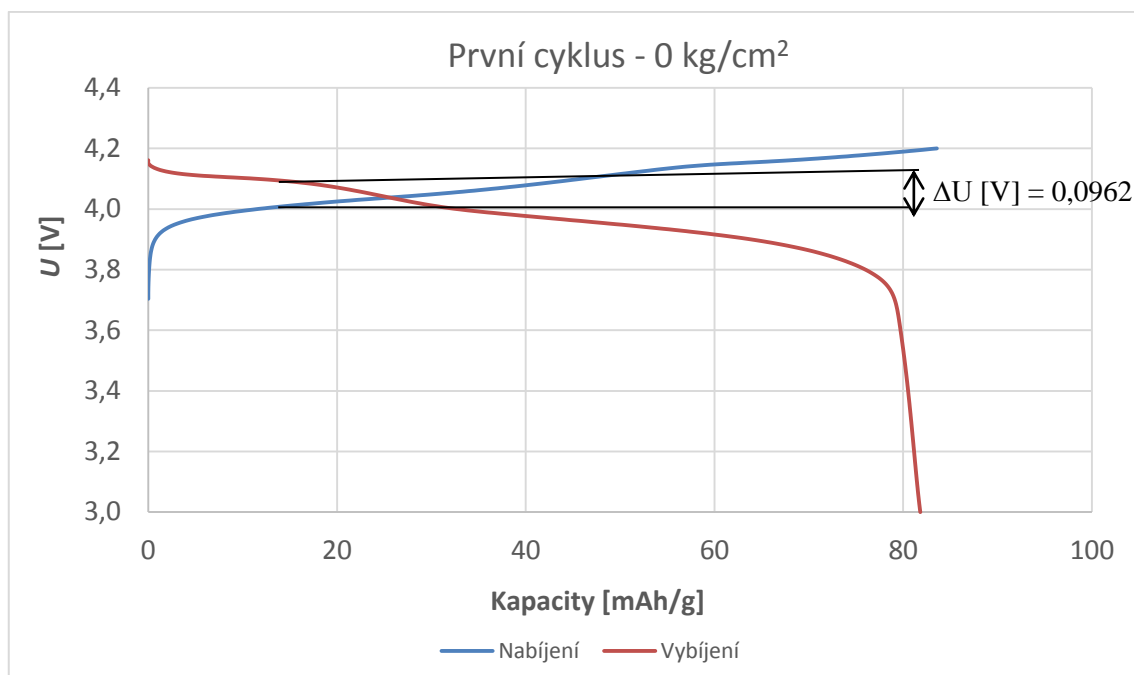
Graf 18.: Poslední cykly jednotlivých zátěžích pro materiál LiMn₂O₄, lisovacím tlaku 1600 kg/cm²

Data naměřená pomocí galvanostatického cyklování byly využity pro porovnání rozdílu potenciálů jak mezi prvním a posledním cyklem měření, tak mezi rozdílnými tlaky navzájem. Na grafech je znázorněna nabíjecí a vybíjecí charakteristika článku. Rozdíl potenciálu byl následně určen z grafu jako 15 % z nabíjecí kapacity. Porovnání těchto hodnot lze vidět v Tab. 4.

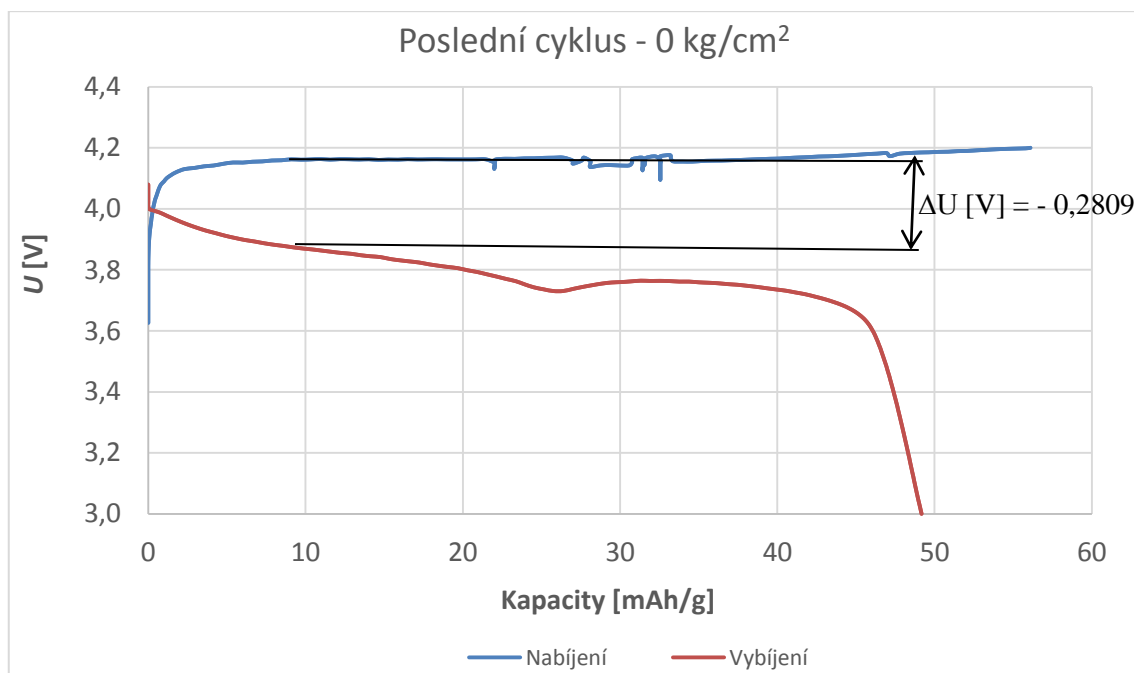
Tab. 4.: Hodnoty rozdílů potenciálů pro první a poslední cyklus pro materiál LiMn₂O₄

Lisovací tlak [kg/cm ²]	První cyklus ΔU_1 [V]	Poslední cyklus ΔU_2 [V]	Rozdíl $ \Delta U_1 - \Delta U_2 $
0	0,0962	-0,2809	0,3771
400	0,1324	0,1288	0,0036
800	0,1476	0,1511	0,0035
1200	0,1356	0,1425	0,0069
1600	0,1478	0,1542	0,0064

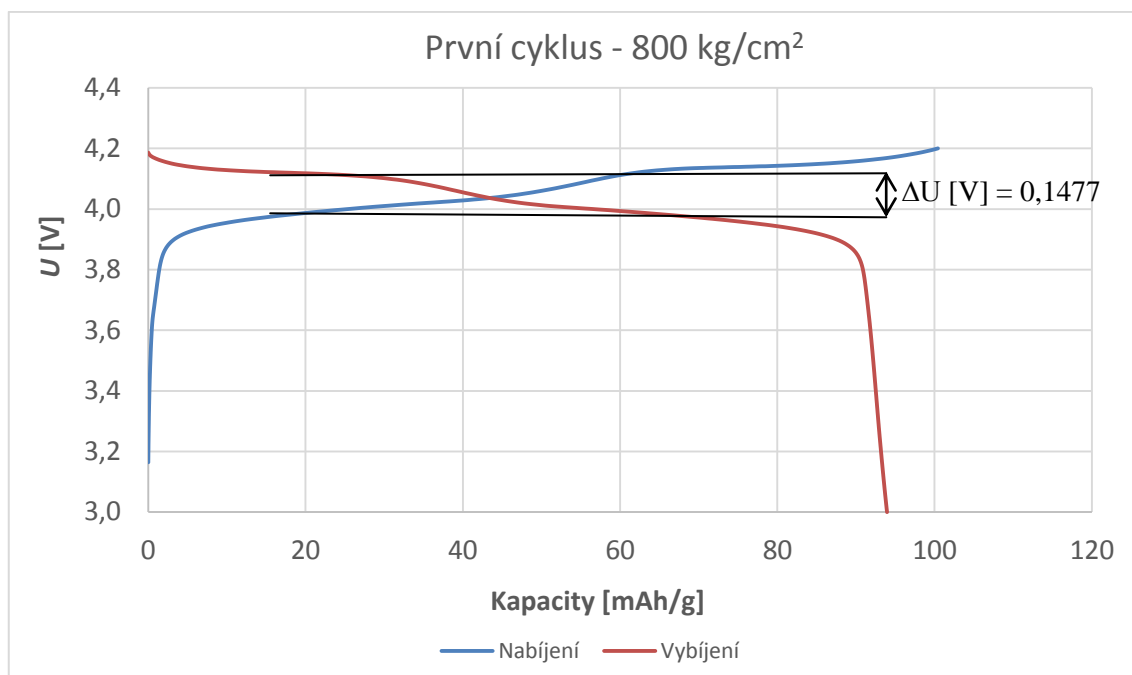
Z Tab. 4 lze určit, že nejmenší rozdíl potenciálů má tlak 800 kg/cm². Největší rozdíl hodnot má nezalisovaná elektroda, u které i zpětné kroky cyklování dopadly špatně. Jednotlivé průběhy jsou vidět na Graf 19 až Graf 22.



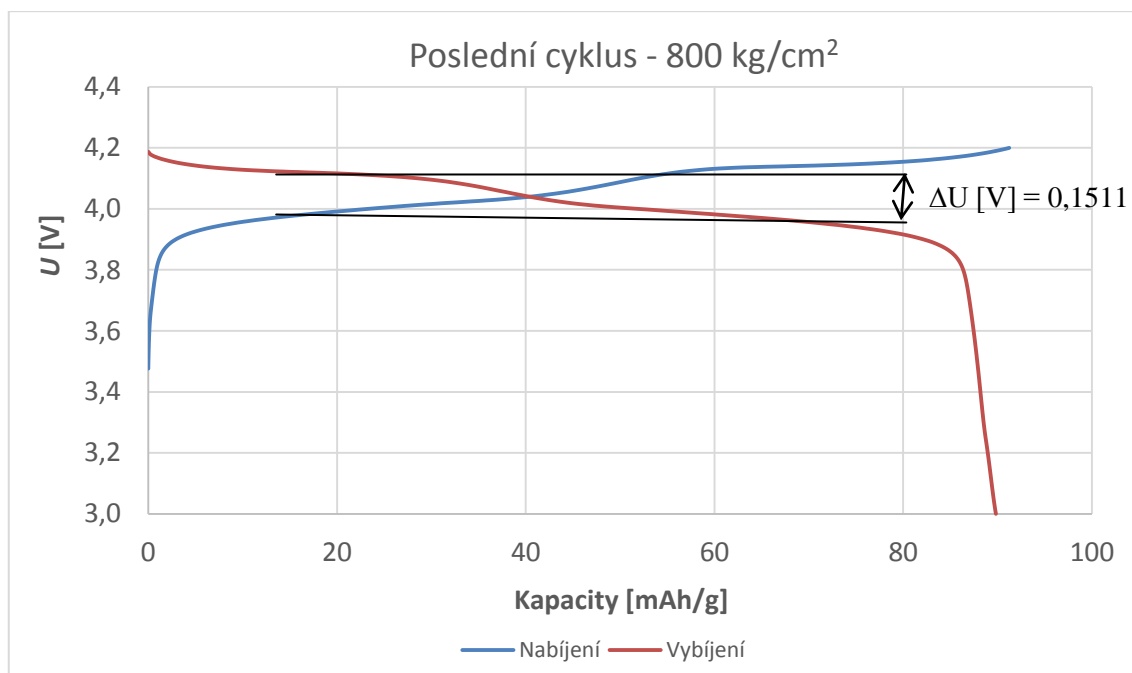
Graf 19.: Průběh nabíjecí a vybíjecí charakteristiky pro materiál LiMn₂O₄, první cyklus, 0 kg/cm²



Graf 20.: Průběh nabíjecí a vybíjecí charakteristiky pro materiál LiMn₂O₄, poslední cyklus, 0 kg/cm²



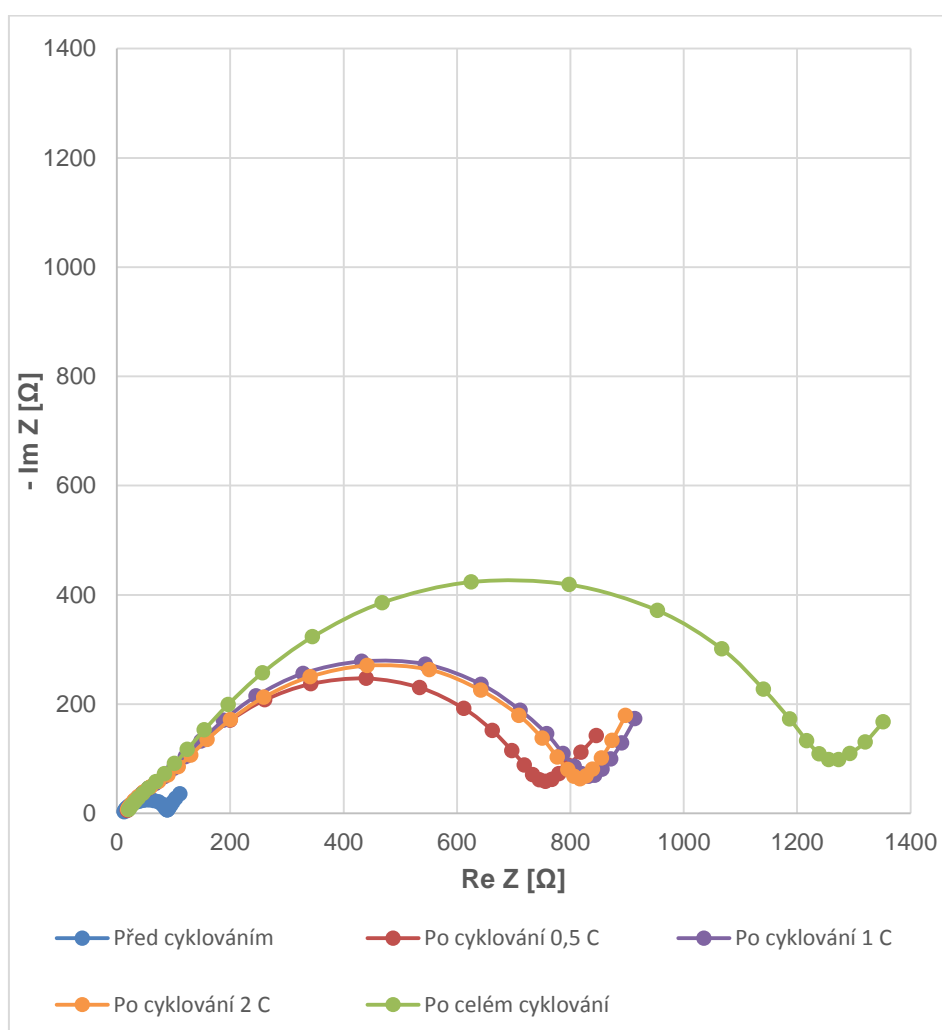
Graf 21.: Průběh nabíjecí a vybíjecí charakteristiky pro materiál LiMn₂O₄, první cyklus, 800 kg/cm²



Graf 22.: Průběh nabíjecí a vybíjecí charakteristiky pro materiál LiMn₂O₄, poslední cyklus, 800 kg/cm²

7.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

Poslední měřicí metodou byla elektrochemická impedanční spektroskopie. Průběhy jednotlivých grafů byly měřeny vždy před a po cyklování pro všechny zátěže. Na grafech jsou zobrazeny pouze hlavní cykly, aby byly grafy přehlednější. Pokud jsou i tak grafy málo přehledné, je přidáno malé okno s ještě větším detailem na průběhy před cyklováním a po cyklování 5 C. Ve vyhodnocení je hlavním ukazatelem rozdíl mezi naměřenými reakčními odpory R_{ct} a velikostmi jaké dosahují. Pro porovnání bude také uvedena přibližná hodnota v procentech, o kolik se zvýšil odpor mezi prvním a posledním cyklováním.

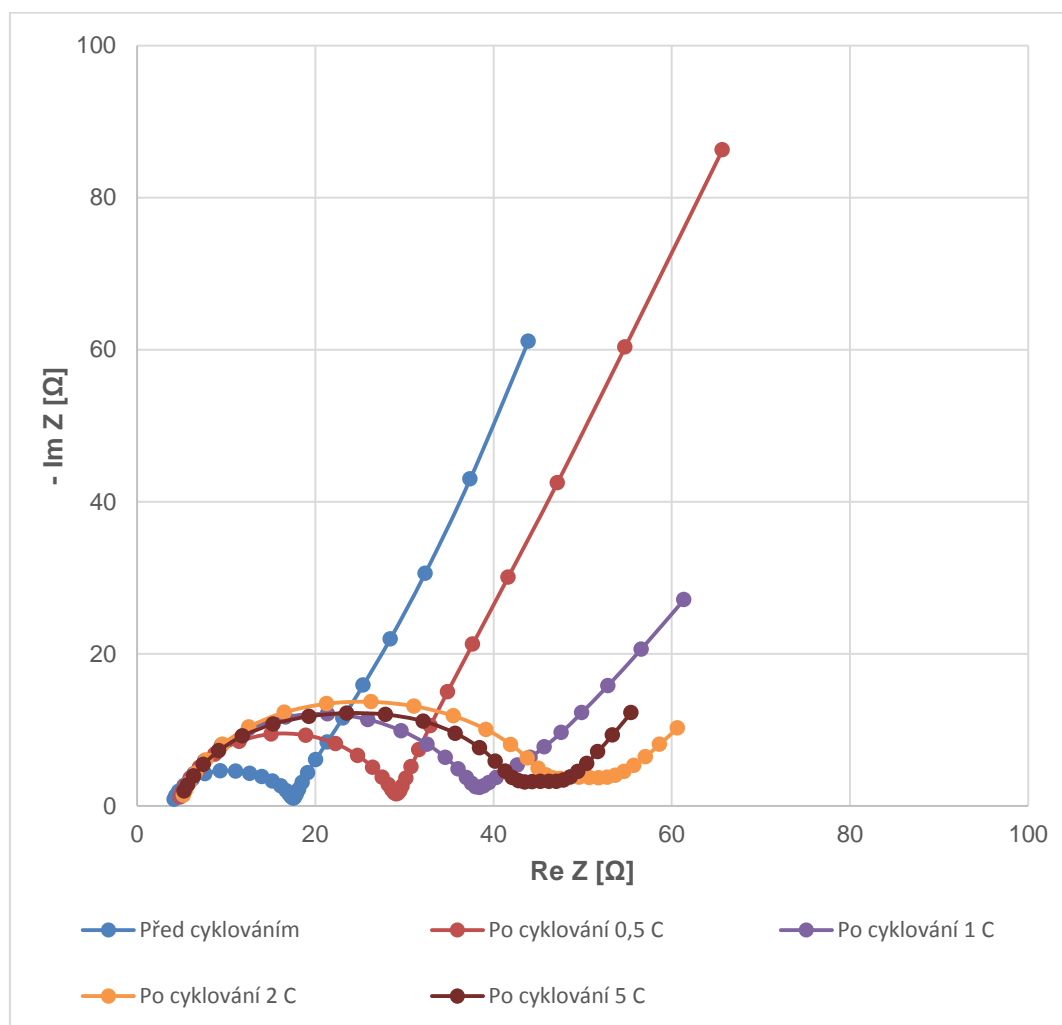


Graf 23.: EIS pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 0 kg/cm^2

Na Graf 23 lze vidět průběh hlavních křivek EIS po jednotlivých cyklováních. Lze vidět, že při zvyšování zátěže se zvyšovala hodnota odporu. Tuto změnu lze vidět v Tab. 5. Celkově se hodnota odporu po cyklování 5 C zvýšila o 1528 %.

Tab. 5.: Hodnoty nárůstu odporu R_{ct} pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 0 kg/cm^2

	$R_{ct} [\Omega]$
Před cyklováním	76,9
Po cyklování 0,5 C	737,7
Po cyklování 1 C	813,3
Po cyklování 2 C	797,6
Po celém cyklování	1252,3

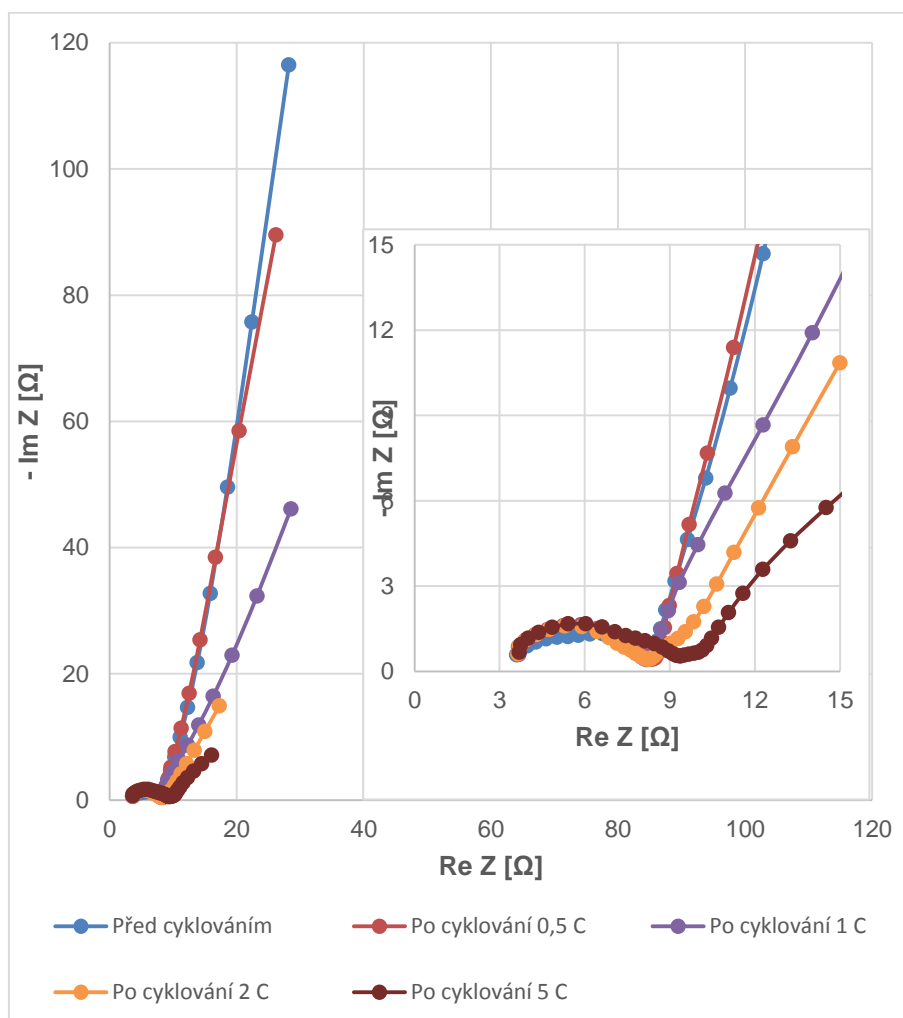


Graf 24.: EIS pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 400 kg/cm^2

Na Graf 24 jde vidět, že hodnoty proudů dosahují již menších hodnot. Opět se zvyšující se zátěží se zvyšuje i hodnota odporu, až na zátěž 5 C kdy odpor klesl. To může být způsobeno již nestabilitou článku. Navýšení odporu mezi cykly bylo 185 %.

Tab. 6.: Hodnoty nárůstu odporu R_{ct} pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 400 kg/cm^2

	$R_{ct} [\Omega]$
Před cyklováním	13,4
Po cyklování 0,5 C	24,3
Po cyklování 1 C	33,3
Po cyklování 2 C	47,6
Po cyklování 5 C	38,2



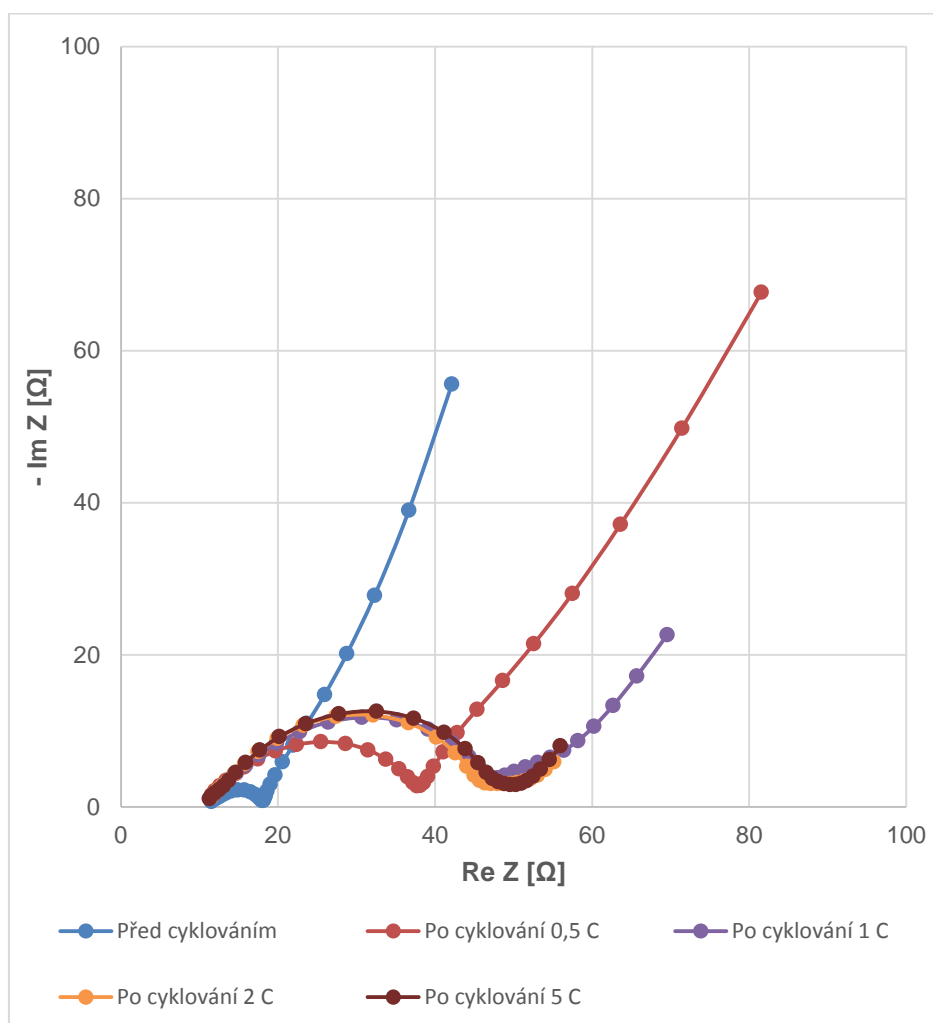
Graf 25.: EIS pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 800 kg/cm^2 s detailem

Na Graf 25 lze vidět průběh EIS pro lisovací tlak 800 kg/cm^2 . Pro lepší porovnání jednotlivých průběhů byl do grafu vložen detail těchto průběhů. Lze vidět, že rozdíly mezi hodnotami odporu byly minimální, což nám potvrzuje Tab. 7. Hodnoty však už

nemají čistě rostoucí charakter. V tomto případě bylo navýšení mezi cykly o 18 %.

Tab. 7.: Hodnoty nárůstu odporu R_{ct} pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 800 kg/cm^2

	$R_{ct} [\Omega]$
Před cyklováním	4,8
Po cyklování 0,5 C	4,7
Po cyklování 1 C	4,5
Po cyklování 2 C	4,6
Po cyklování 5 C	5,7



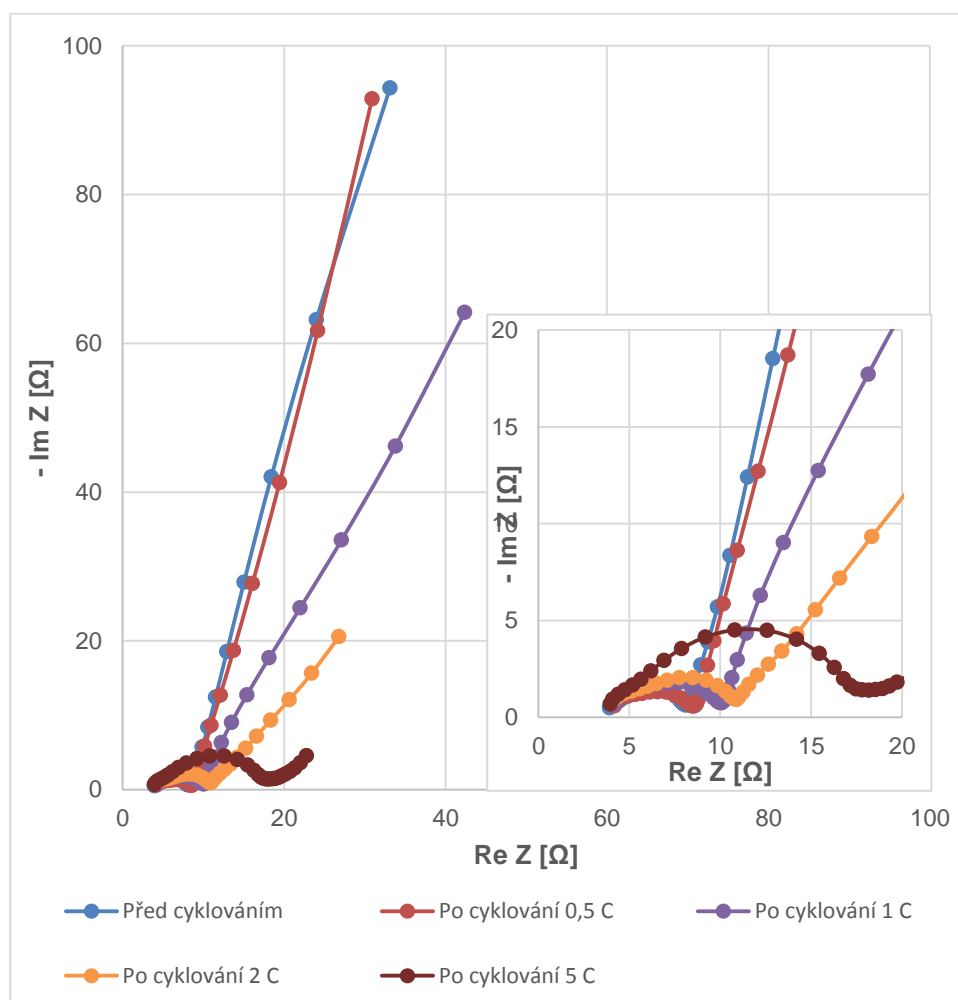
Graf 26.: EIS pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 1200 kg/cm^2

Na Graf 26 lze vidět, že hodnoty odporů po cyklování dosahují vyšších hodnot, a také rozdíly mezi nimi jsou vyšší. Toto porovnání půjde lépe vidět na Tab. 8. V tomto

měření byl odpor posledního cyklu o 489 % vyšší než po prvním cyklu.

Tab. 8.: Hodnoty nárůstu odporu R_{ct} pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 1200 kg/cm^2

	$R_{ct} [\Omega]$
Před cyklováním	6,5
Po cyklování 0,5 C	26,1
Po cyklování 1 C	36,1
Po cyklování 2 C	36,7
Po cyklování 5 C	38,3



Graf 27.: EIS pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 1600 kg/cm^2 s detailem

Na Graf 27 pro nejvyšší lisovací tlak je opět přidán detail hlavní části grafu. Lze vidět, že hodnoty odporu budou mít podobné hodnoty, s výjimkou odporu po nejvyšší

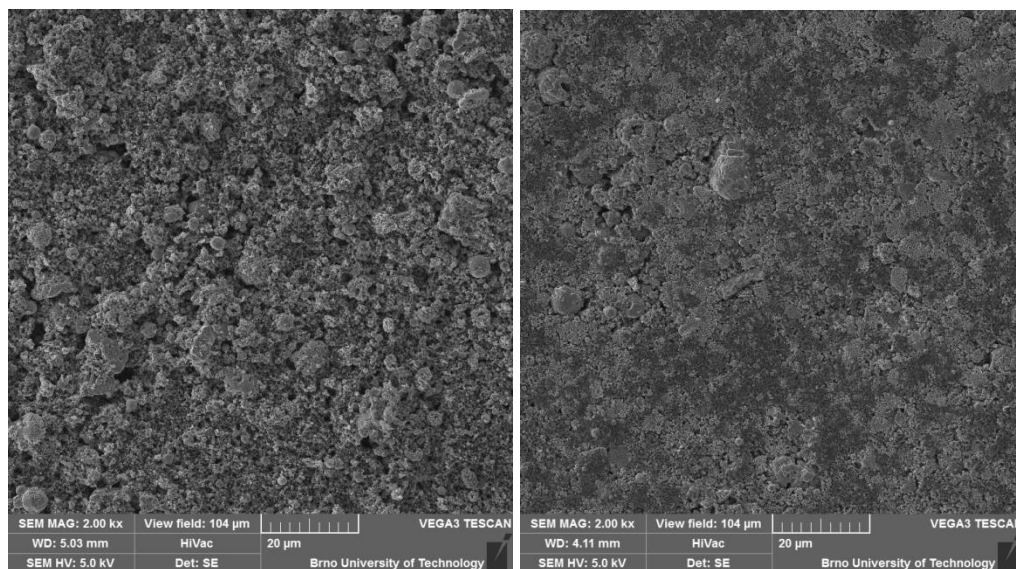
zátěži. U něj narostl odpor o 238 %. Naměřené hodnoty odporů lze vidět v Tab. 9. Lze také vidět, že hodnoty odporu mají opět rostoucí charakter.

Tab. 9.: Hodnoty nárůstu odporu R_{ct} pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 1600 kg/cm^2

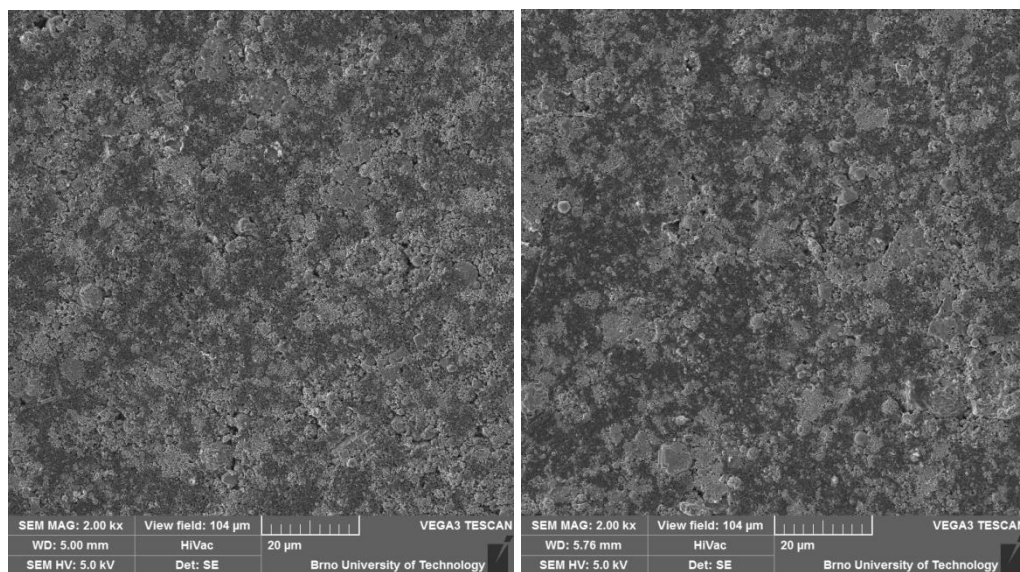
	$R_{ct} [\Omega]$
Před cyklováním	4,2
Po cyklování 0,5 C	4,3
Po cyklování 1 C	5,9
Po cyklování 2 C	6,8
Po cyklování 5 C	14,2

7.4 Rastrovací elektronový mikroskop

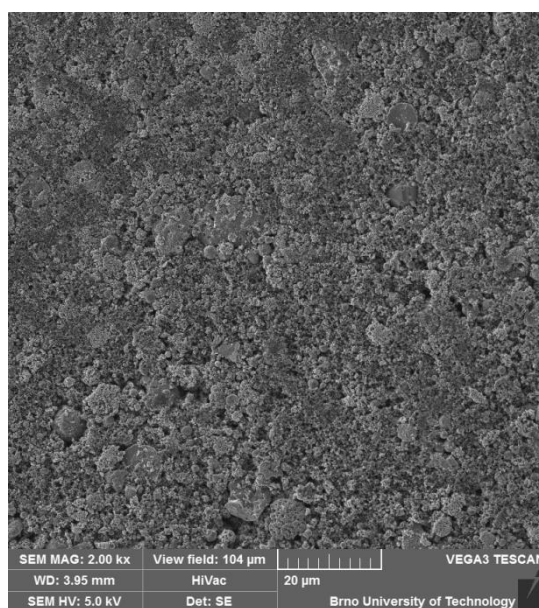
Pomocí SEM jsme zjišťovali, jak se vlivem tlaku mění povrch elektrody. Zda dochází při vysokém tlaku k deformaci povrchu nebo jiným změnám. Byla vytvořena skupina fotek vytvořených panem Ing. Čudkem. Pro porovnání všech lisovacích tlaků bylo zvoleno zvětšení $2000\times$ s velikostí zobrazované oblasti $104 \mu\text{m}$.



Obr. 13.: Snímky ze SEM pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 0 kg/cm^2 vlevo, 400 kg/cm^2 vpravo



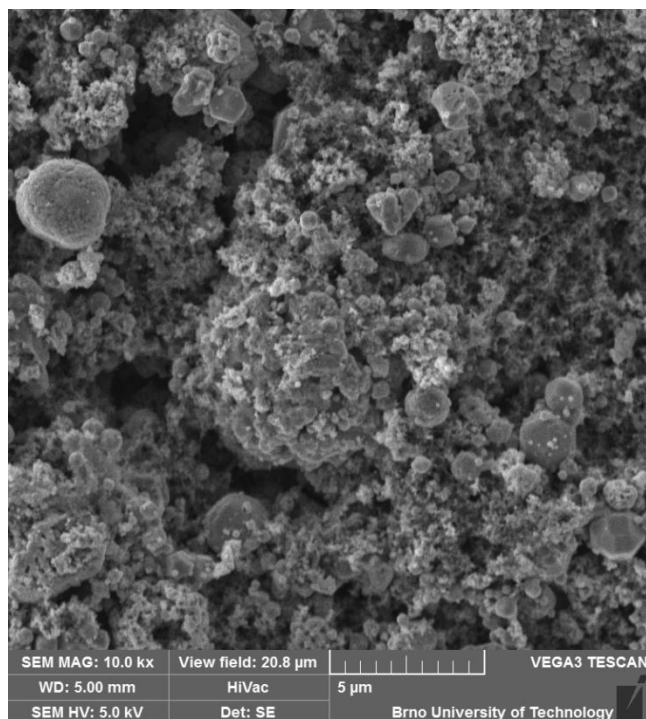
Obr. 14.: Snímky ze SEM pro materiál LiMn_2O_4 , pro lisovací tlak 800 kg/cm^2 vlevo a 1200 kg/cm^2 vpravo



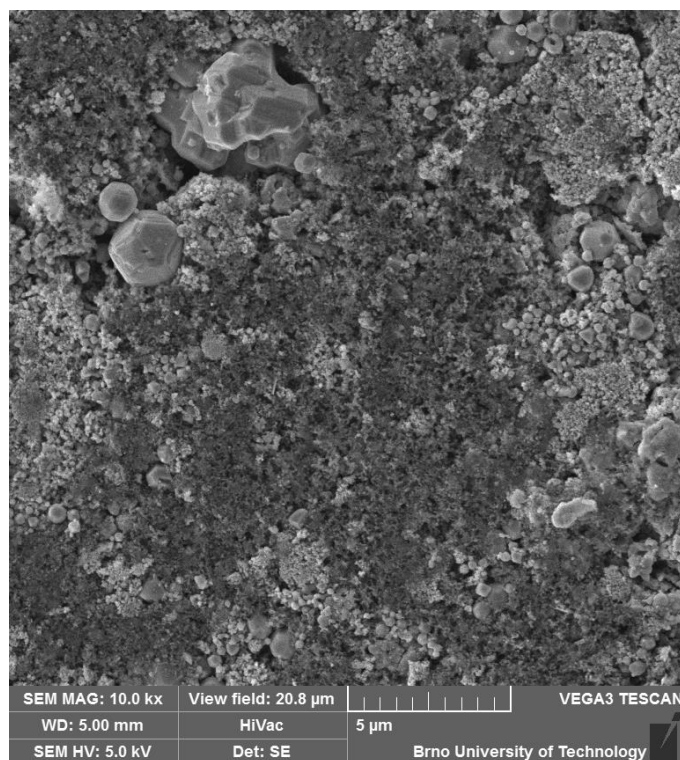
Obr. 15.: Snímky ze SEM pro materiál LiMn_2O_4 , pro lisovací tlak 1600 kg/cm^2

Na snímku Obr. 13 vlevo lze vidět, že struktura je pro nelisovanou elektrodu nejvíce členitá. Jednotlivé částice vyčnívají nad povrch, a tím pádem mají horší kontakt. Toto potvrzuje hodnoty EIS, kde byl zjištěn nejvyšší odpor. U elektrody lisované tlakem 400 kg/cm^2 vidíme, že většina materiálu byla zalisována do povrchu a elektroda je více rovná. Pro další lisovací tlaky, na Obr. 13 vpravo a Obr. 14, lze vidět, že volné prostory a mezery se se zvyšujícím tlakem zmenšují a materiál více doléhá k sobě. Pro nejvyšší lisovací tlak, který je na Obr. 15 lze vidět více pórovitá struktura. Tato pórovitost mohla vzniknout v důsledku popraskání vazeb v materiálu a porušením vrchní vrstvy, díky tomu začíná být materiál při tomto tlaku již nejspíše rozlisován.

Pro lepší porovnání vlivu tlaku následně porovnáme pouze nelisovanou elektrodu a elektrodu zalisovanou maximálním tlakem. Snímky byly vytvořeny o velikosti zorného pole 20,8 μm a 5 μm .



Obr. 16.: Snímek ze SEM pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 0 kg/cm^2



Obr. 17.: Snímek ze SEM pro materiál LiMn_2O_4 , lisovací tlak 800 kg/cm^2

Na snímcích Obr. 16 a Obr. 17 lze detailněji vidět rozdílná členitost materiálu. Jiné změny nejsou patrné.

7.5 Souhrn výsledků pro materiál LiMn_2O_4

Po proměření určenými měřicími metodami, lze dojít k závěru, že nejvíce optimálním lisovacím tlakem je 800 kg/cm^2 . K tomuto závěru jsme dospěli díky výstupům ze všech daných měřících metod. Tento měřený článek měl vhodný průběh CV, avšak hlavními určujícími metodami byla kombinace galvanostatického cyklování s metodou EIS. Při cyklování měl tento článek nejnižší rozdíl kapacit na začátku a konci měření, pouze 4,4 %. Také poklesy kapacit při jednotlivých zátěžích byly nejnižší. V závislosti na EIS má tento článek nejnižší nárůst odporu (18 %) a celkově jsou hodnoty odporů nejnižší. Malý celkový nárůst odporu odpovídá i malému poklesu stability a tomu, že má nejmenší rozdíl potenciálů.

Jako nejhorší se jeví článek, kde byla nelisovaná elektroda. To lze vysvětlit tím, že mezi jednotlivými částicemi byl velký prostor, díky tomu byl ve článku špatný kontakt, které se ještě zhoršoval se zvyšující se zátěží. Toto lze usuzovat podle průběhu EIS. Celkově při měření s vyšší zátěží docházelo k rozpadu struktury elektrody, a tím pádem k poklesu kapacity.

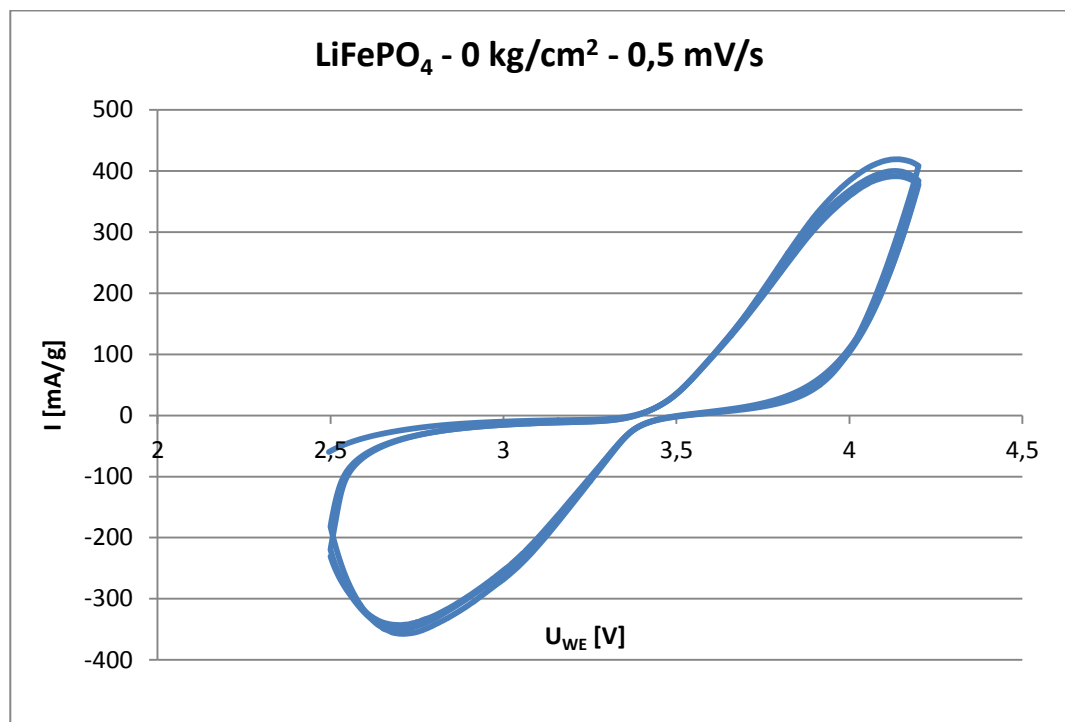
Naopak pro maximálně zalisovanou elektrodu byly výsledky uspokojující, ale v porovnání s tlakem 800 kg/cm^2 nebyl tak kvalitní. Měření pro lisovací tlak 1200 kg/cm^2 bylo nejspíš zkresleno chybou, jak lze odhadovat z průběhu galvanostatického cyklování, kdy kapacity při zpětném cyklování dosahují vyšších hodnot než při prvním cyklování. Tato chyba měření mohla vzniknout při sestavování cely, kdy se porušila elektroda nebo přítomností cizí částice.

8 Výsledky měření pro LiFePO_4

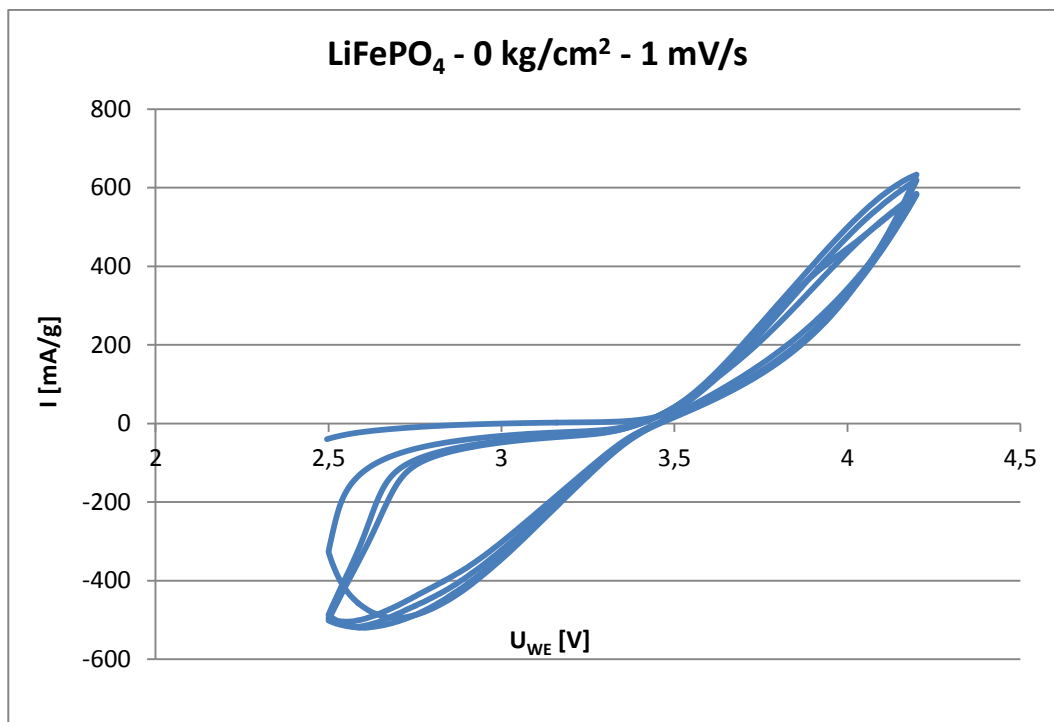
Pro elektrodový materiál LiFePO_4 jsme použili stejný postup měření jako u předešlého materiálu. Bude použit i stejný postup popisu výsledků. Jediným rozdílem bylo, že nebyl proměřen lisovací tlak 1200 kg/cm^2 , z důvodu nedostatku času a předešlých chyb měření.

8.1 Cyklická voltametrie

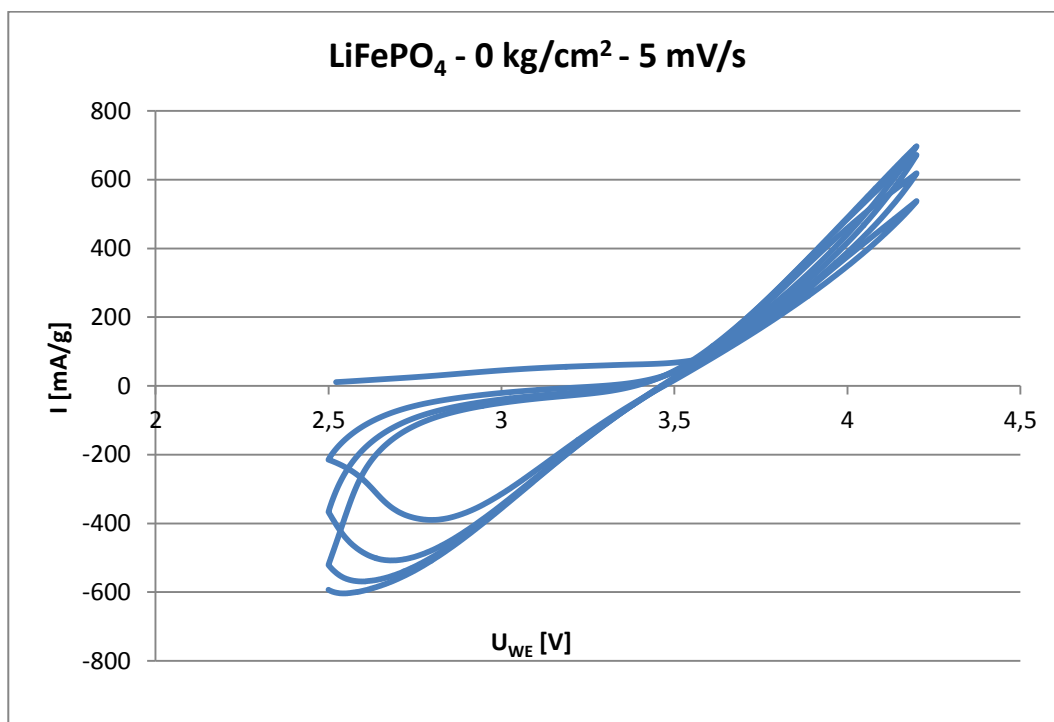
Prvním vyhodnocovanou metodou je opět cyklická voltametrie. Při níž chceme, aby se materiál co nejvíce přibližoval optimálnímu tvaru. Na Graf 28 až Graf 30 jsou zobrazeny průběhy pro všechny rychlosti změny potenciálu pro lisovací tlak 0 kg/cm^2 .



Graf 28.: Voltamogram pro materiál LiFePO_4 , rychlost změny potenciálu 0.5 mV/s

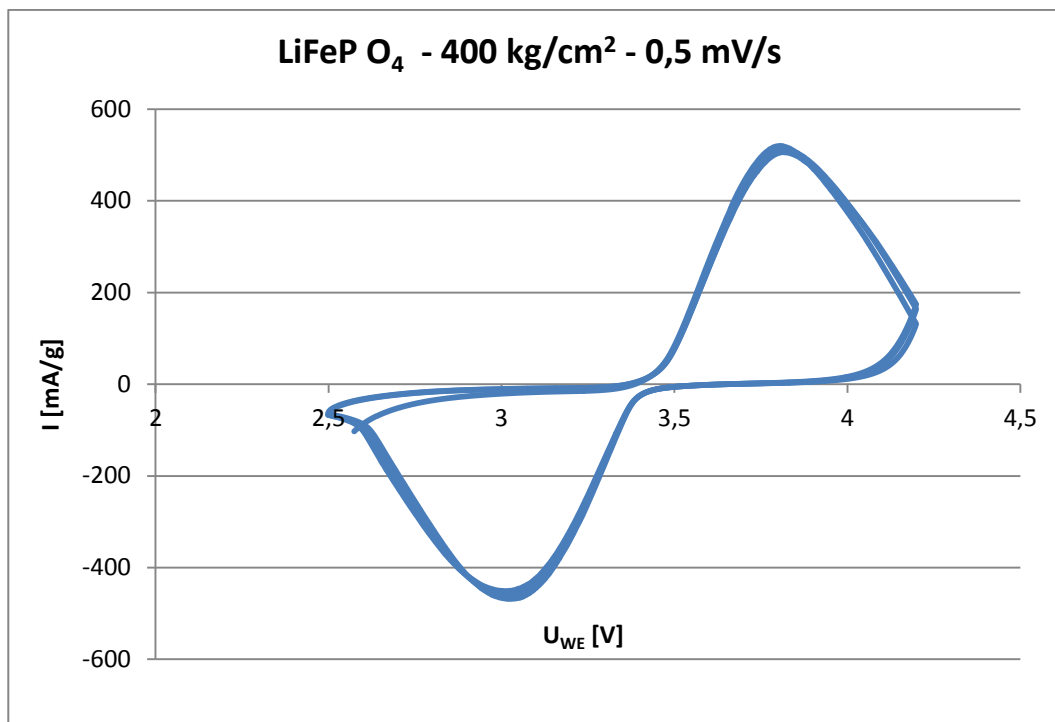


Graf 29.: Voltamogram pro materiál LiFePO_4 , rychlost změny potenciálu 1 mV/s

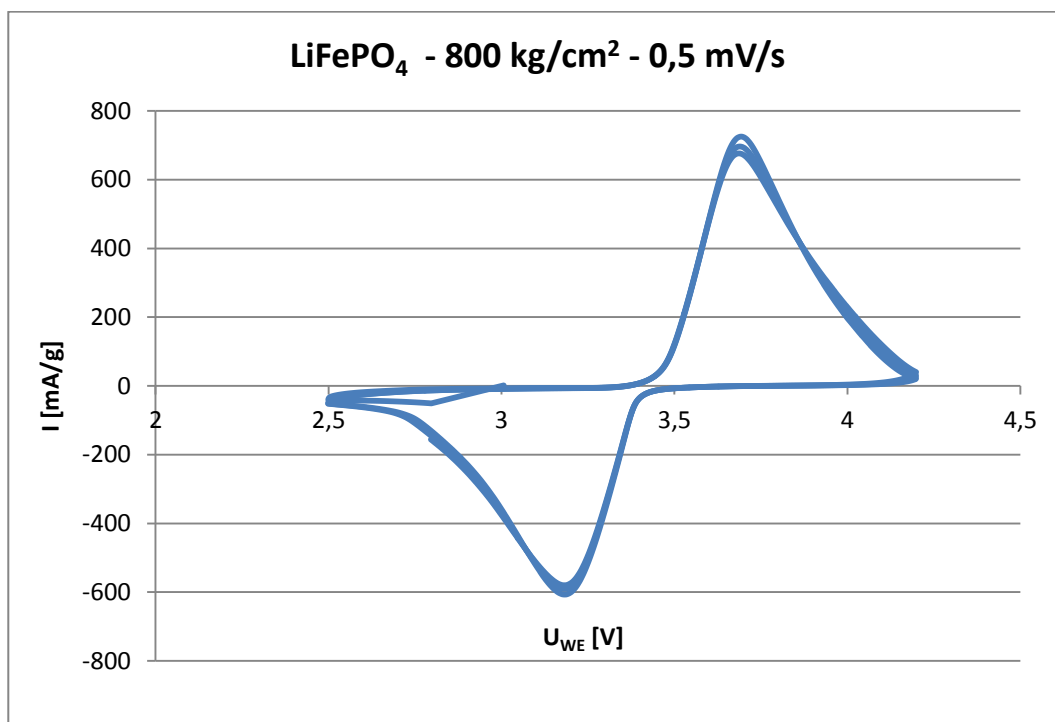


Graf 30.: Voltamogram pro materiál LiFePO_4 , rychlost změny potenciálu 5 mV/s

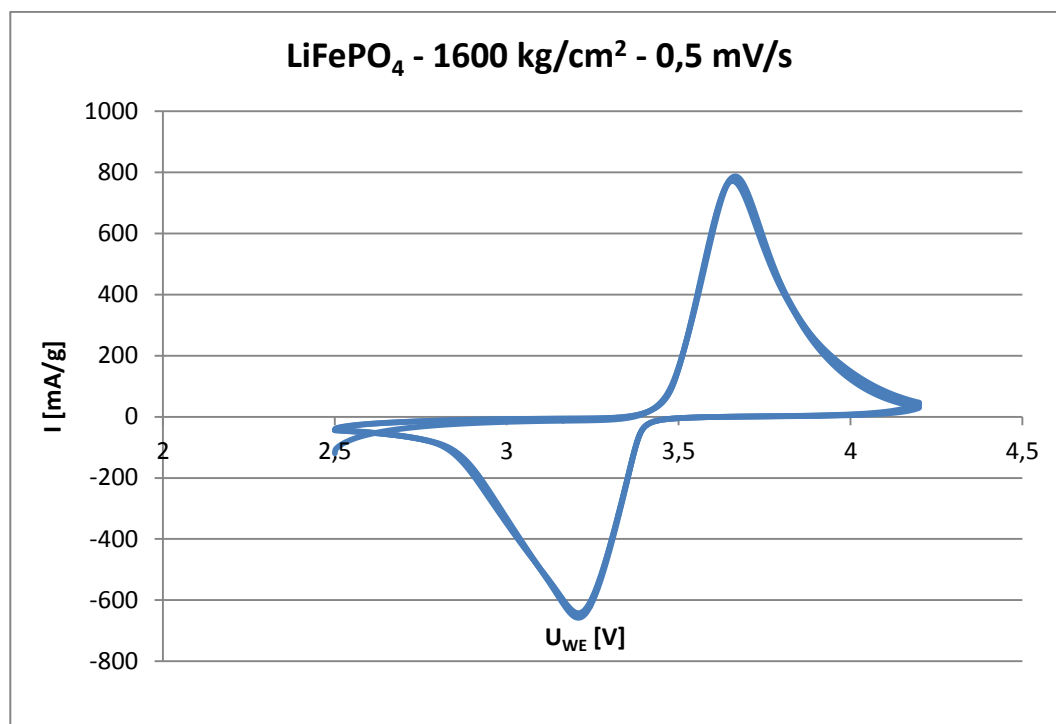
Na následujících grafech jsou zobrazena data pouze pro nejnižší rychlost, 0,5 mV/s, změny potenciálu. Na průbězích je patrné, že při zvyšující se rychlosti změny potenciálu, se kladná část křivky deformuje a není souměrná se zápornou částí.



Graf 31.: Voltamogram pro materiál LiFePO₄, lisovací tlak 400 kg/cm²



Graf 32.: Voltamogram pro materiál LiFePO₄, lisovací tlak 800 kg/cm²



Graf 33.: Voltamogram pro materiál LiFePO₄, lisovací tlak 1600 kg/cm²

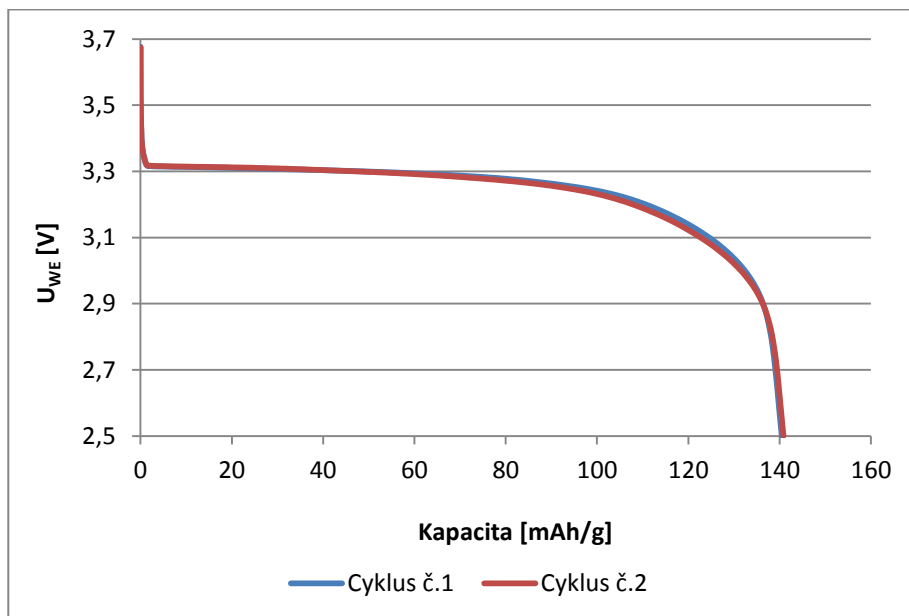
Na Graf 31 lze vidět, že průběh se přibližuje požadovanému průběhu. Čím více se lisovací tlak zvyšuje, tím je průběh optimálnější. Jak lze posoudit z Graf 32 a Graf 33. Také kladná a záporná část jsou souměrné, jak je požadováno.

V Tab. 10 jsou určeny hodnoty maximálních a minimálních hodnot proudů. Opět platí, že při zvyšující se rychlosti změny potenciálu se zvyšuje i hodnota dosaženého proudu. Celkově nejvyšších hodnot proudu dosahuje elektroda s lisujícím tlakem 1600 kg/cm².

Tab. 10.: Maximální a minimální hodnoty proudů hlavních píků pro materiál LiFePO₄,

Rychlost změny potenciálu	0,5 mV/s [mA/g]		1 mV/s [mA/g]		5 mV/s [mA/g]	
Lisovací tlak	i _{pc}	i _{pa}	i _{pc}	i _{pa}	i _{pc}	i _{pa}
0 kg/cm ²	-360	420	-520	630	-600	700
400 kg/cm ²	-470	520	-760	880	-1740	2040
800 kg/cm ²	-610	730	-930	1100	-2080	2280
1600 kg/cm ²	-660	790	-1030	1340	-2440	2720

Následně pro zjištění reálné kapacity pro jednotlivé články byly vytvořeny grafy závislosti kapacity na napětí. Pro ukázkou je vidět tento průběh na Graf 34 pro nelisovanou elektrodu.



Graf 34.: Závislost kapacity na napětí pro materiál LiFePO₄, lisovací tlak 0 kg/cm²

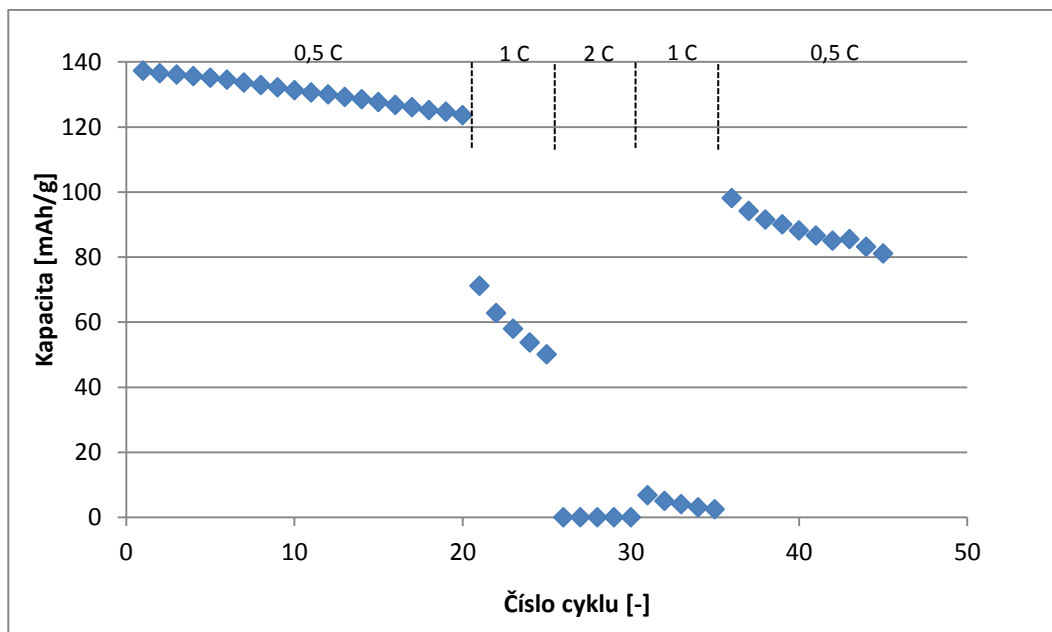
Hodnoty ostatních reálných kapacit jsou vypsány v Tab. 11. Zde jde vidět, že největší reálnou kapacitu má elektroda s lisovacím tlakem 400 kg/cm². Naopak nejmenší hodnoty dosáhla elektroda s maximálním lisovacím tlakem.

Tab. 11.: Hodnoty reálné kapacity pro materiál LiFePO₄ pro jednotlivé lisovací tlaky

Lisovací tlak [kg/cm ²]	Reálná kapacita [mAh/g]
0	141
400	149
800	143
1600	137

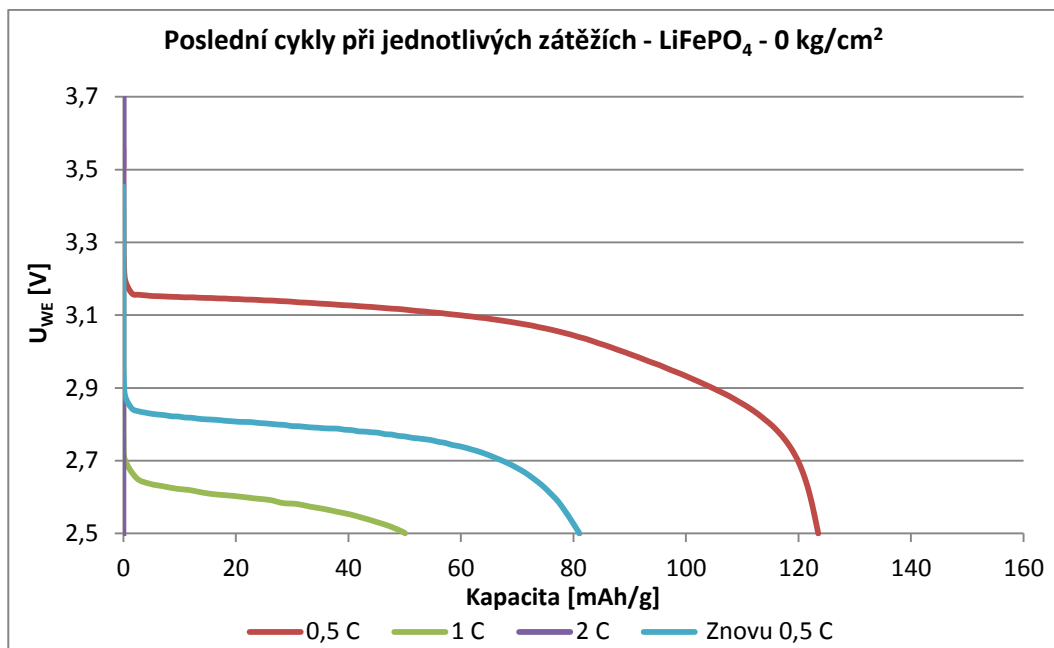
8.2 Galvanostatické cyklování

Průběh galvanostatického měření probíhalo stejně jako u předešlého materiálu. Ve vyhodnocení bude hodnocen průběh cyklování, pokles kapacity při vyšší zátěži a hodnota kapacity, které článek dosáhl po proměření.

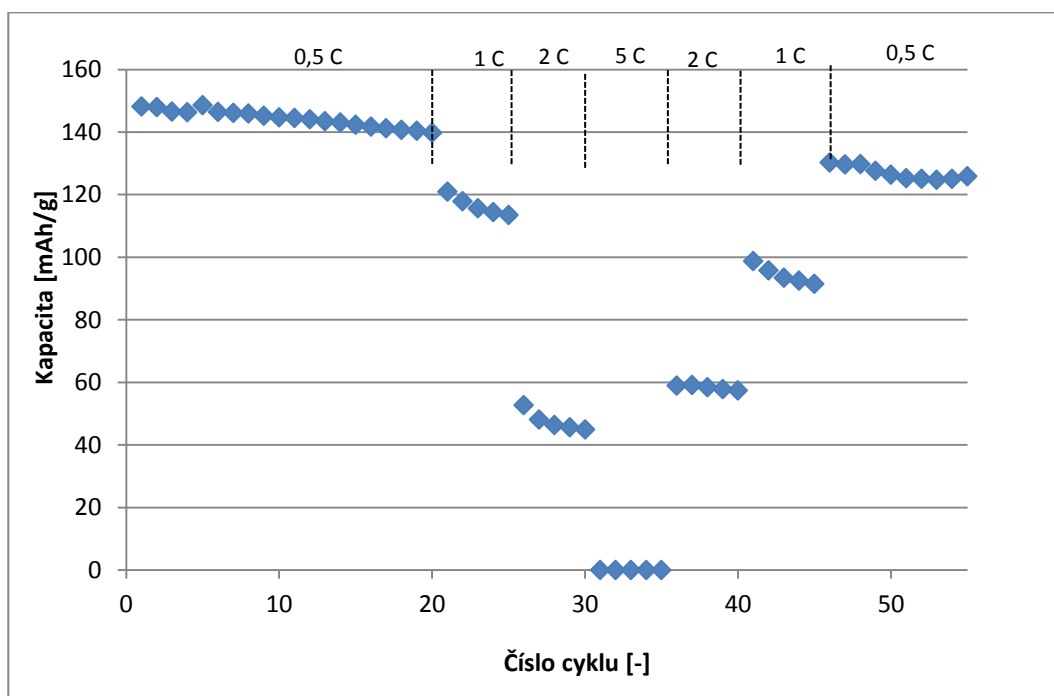


Graf 35.: Průběh cyklování pro materiál LiFePO₄, lisovací tlak 0 kg/cm²

Na Graf 35 a Graf 36 lze vidět průběh cyklování pro lisovací tlak 0 kg/cm². Jako u předešlého materiálu, se při zátěži 2 C dostala kapacita na nulovou hodnotu, a tudíž nebylo potřeba měřit se zátěží vyšší. Celkově má průběh cyklování klesající charakter a průběhy posledních zátěží mají správný charakter. Kapacita na začátku měření je 137,2 mAh/g, na konci měření klesla na hodnotu 81,1 mAh/g, což dělá pokles kapacity o 40,9 %. Celkově při změně zatížení z 0,5 C na 1 C došlo k poklesu kapacity o 59,5% a při následovném cyklování proudem 2 C poklesla kapacita takřka k 0 a pokles kapacity byl takřka 100%.



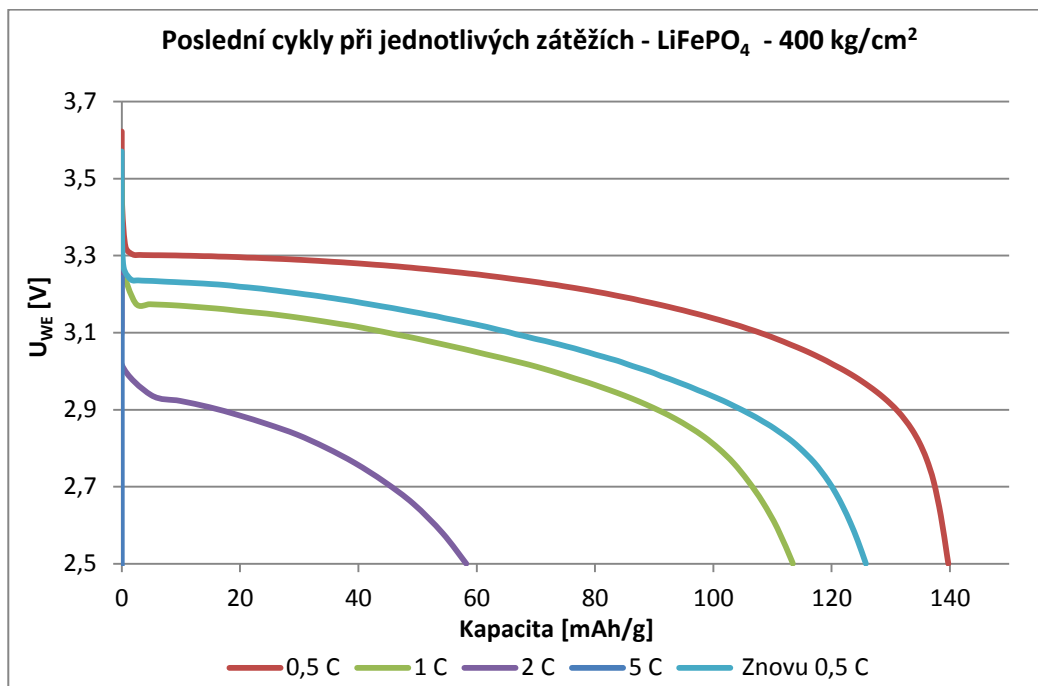
Graf 36.: Poslední cykly jednotlivých zátěžích pro materiál LiFePO₄, lisovacím tlaku 0 kg/cm²



Graf 37.: Průběh cyklování pro materiál LiFePO₄, lisovací tlak 400 kg/cm²

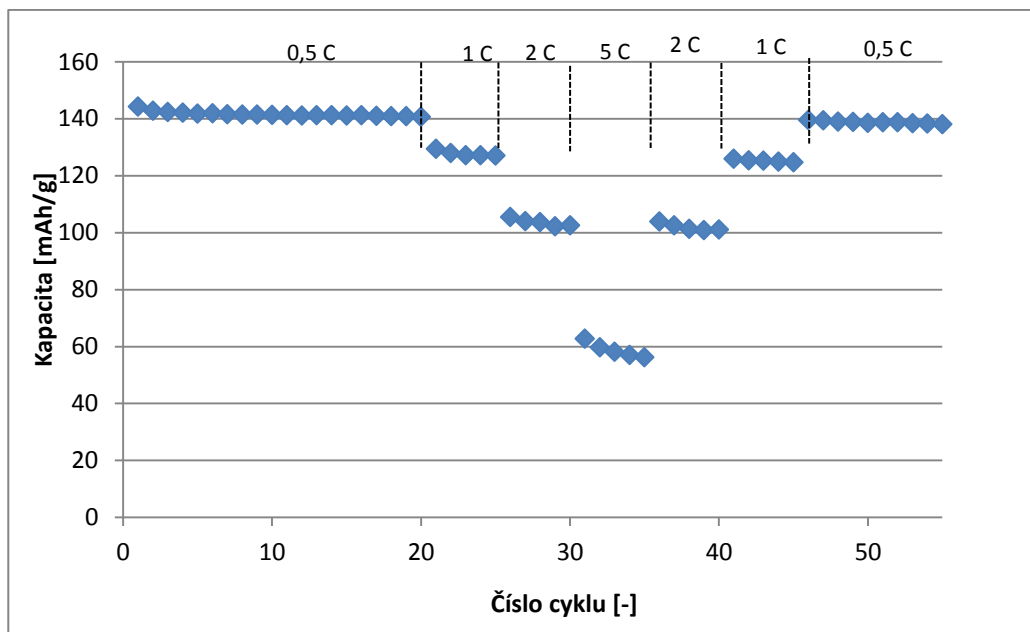
Při cyklování elektrody s lisovacím tlakem 400 kg/cm², jehož průběh je na Graf 37, jde vidět, že elektroda je už schopná pracovat při vyšší zátěži. Avšak při zátěži 5 C se velmi blíží nule. Což je také patrné na Graf 38. Na začátku měření dosahovala kapacita hodnoty 148,2 mAh/g, na konci měření klesla na hodnotu 125,8 mAh/g. Tento pokles činil 15,1 % z původní kapacity. Při zatížení 0,5 C klesla kapacita o 5,7 %, při

cyklování 1 C klesla o 23,4 %, při cyklování 2 C klesla o 69,7 % a při nejvyšší zatížení klesla kapacita takřka o 100 %.



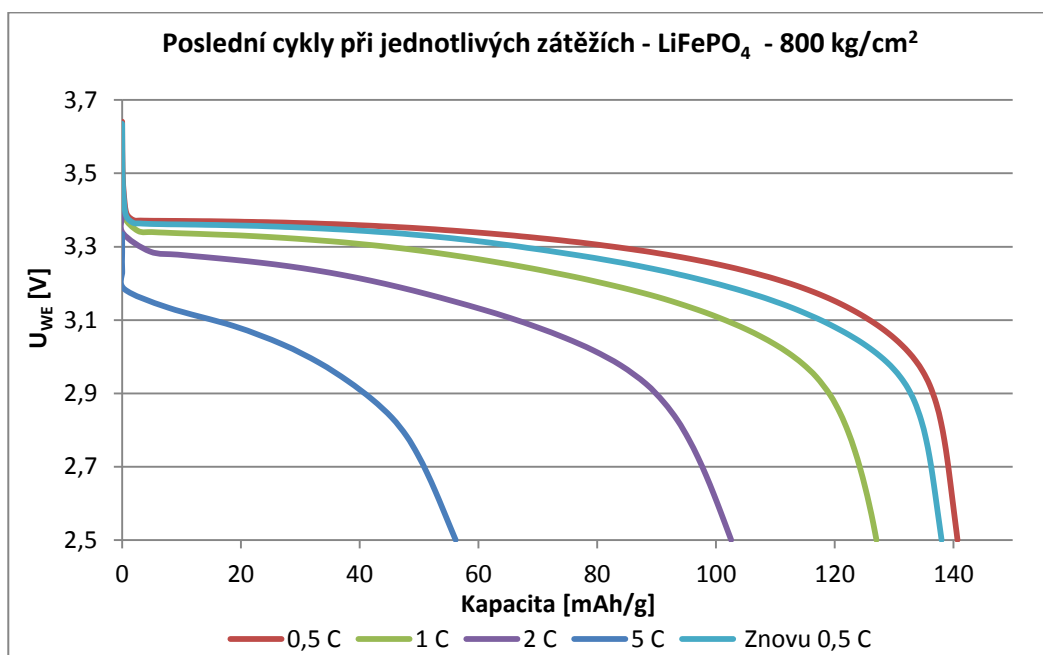
Graf 38.: Poslední cykly jednotlivých zátěžích pro materiál LiFePO₄, lisovacím tlaku 400 kg/cm²

Pro cyklování s elektrodou zalisovanou tlakem 800 kg/cm², které lze vidět na Graf 39, je patrné zlepšení jeho průběhu. Tento článek dokáže pracovat i při největší zátěži, a také jeho návrat k původním kapacitám je mnohem lepší než u předešlých. Na začátku měření dosahovala kapacita hodnoty 144,2 mAh/g, na konci měření dosáhla hodnoty 138 mAh/g. Tento rozdíl činí pokles kapacity o pouhé 4,3 %. Pokles kapacit při postupném zvyšování byl následující – pro zatížení 0,5 C byl pokles 2,4 %, pro zatížení 1 C byl pokles 11,9 %, pro zatížení 2 C byl pokles 28,9 % a pro zatížení 5 C byl pokles 61 %. Celkově mají průběhy cyklování lineární charakter.



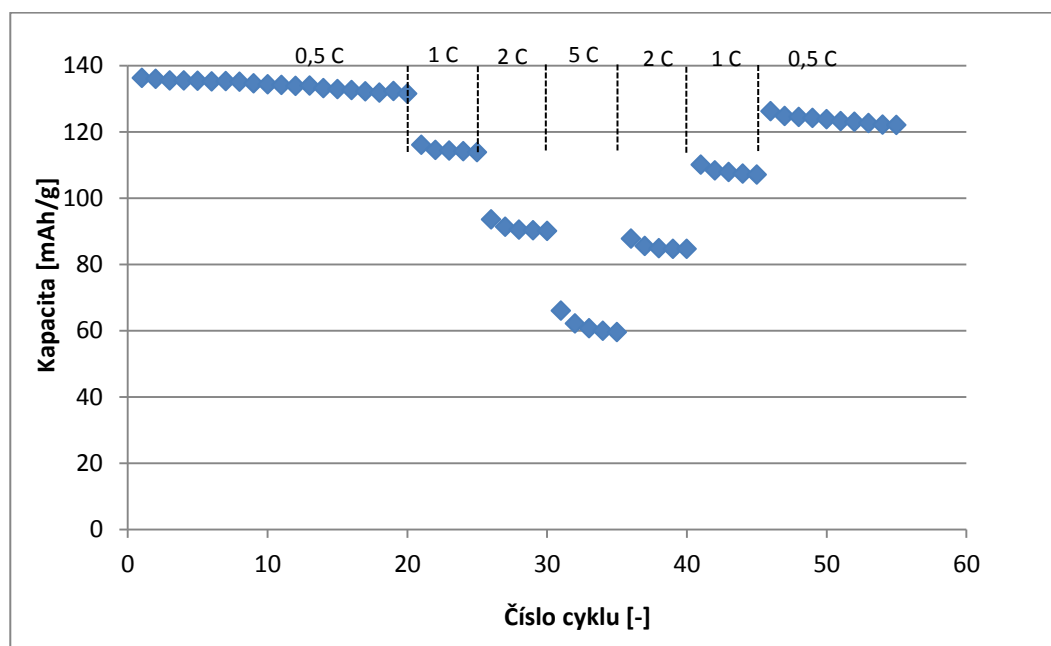
Graf 39.: Průběh cyklování pro materiál LiFePO₄, lisovací tlak 800 kg/cm²

Na Graf 40 si lze potvrdit, malý rozdíl kapacit u prvního a posledního měření. Také průběhy křivek jsou pravidelné. Střední hodnota potenciálu vybíjecího plata je přibližně 3 V.

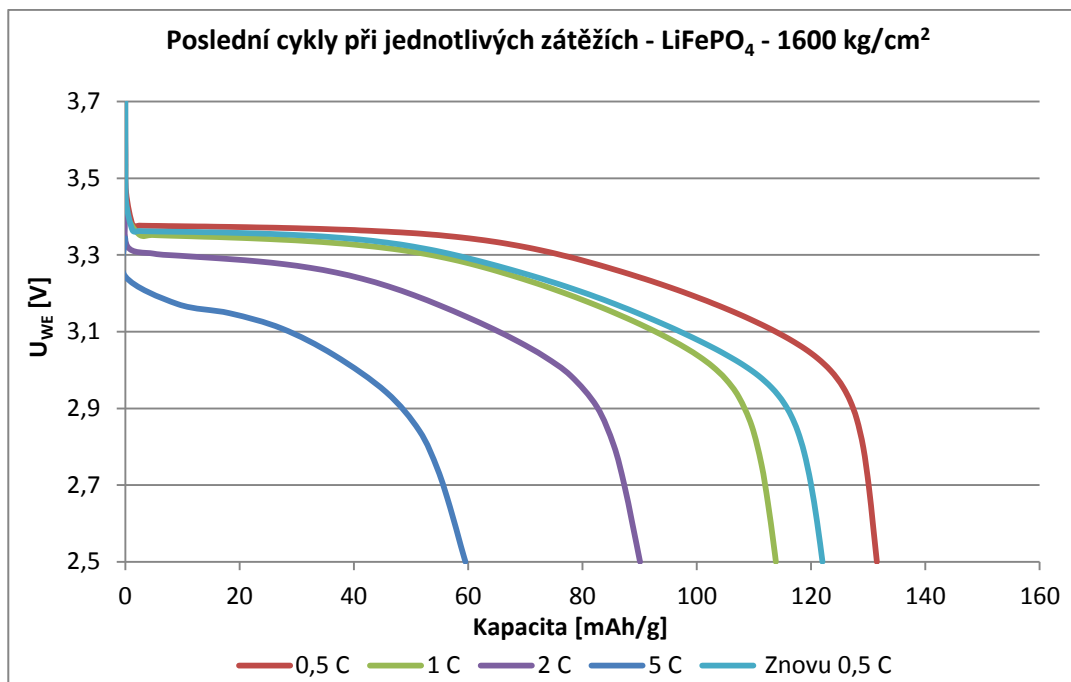


Graf 40.: Poslední cykly jednotlivých zátěžích pro materiál LiFePO₄, lisovacím tlaku 800 kg/cm²

Při měření s elektrodou lisovanou maximálním tlakem, zobrazené na Graf 41, je vidět hezký průběh cyklování. Avšak oproti předešlému měření, nemají jednotlivé cykly tak lineární průběh a nedosahují stejných hodnot kapacit. Tento rozdíl je také patrný na Graf 42. Kde kapacita před měřením dosahuje hodnot 136,3 mAh/g a na konci měření má hodnotu 122 mAh/g. Tento pokles kapacit je 10,5 %. Pokles kapacity při jednotlivých zatížení je podobný jako při měření s elektrodou 800 kg/cm². Po cyklování 0,5 C klesla kapacita o 3,5 %, po cyklování 1C klesla o 16,5 %, po dalším zvýšení zatížení na 2 C klesla na 33,9 % a při posledním zvýšení zatížení klesla o 59,3 %. Hodnota potenciálu dosahovala hodnoty okolo 3 V.



Graf 41.: Průběh cyklování pro materiál LiFePO₄, lisovací tlak 1600 kg/cm²



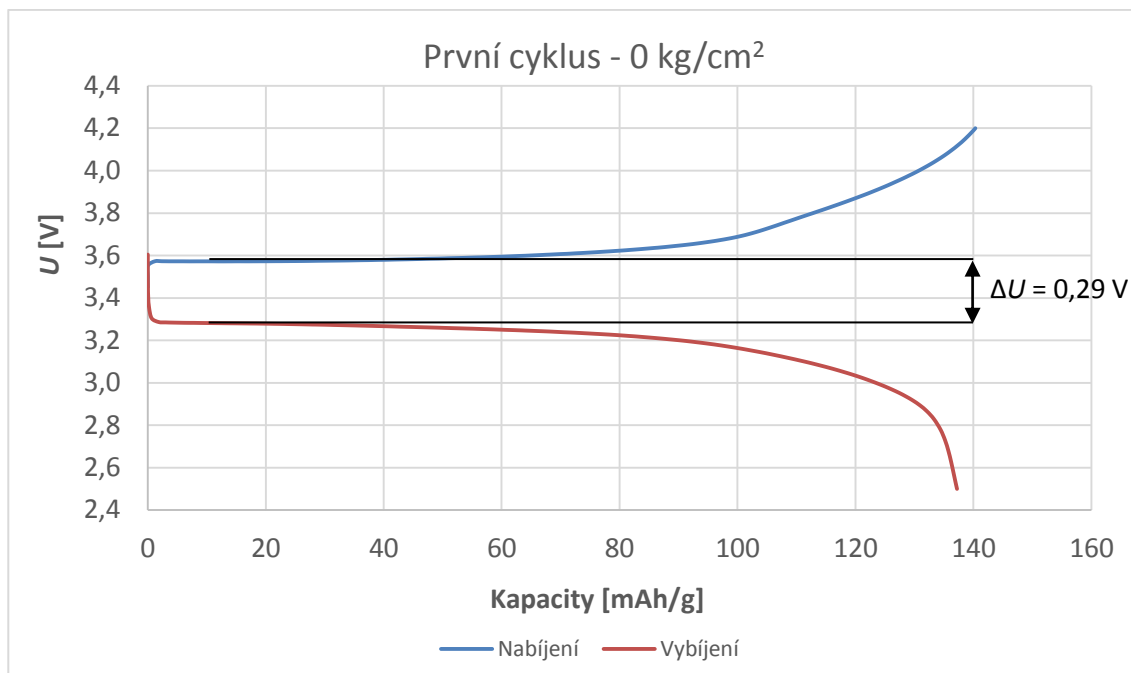
Graf 42.: Poslední cykly jednotlivých zátěžích pro materiál LiFePO₄, lisovacím tlaku 1600 kg/cm²

Pomocí naměřených dat jsme vytvořili průběhy vybíjecí a nabíjecí charakteristiky, díky kterým jsme určit změnu hodnoty potenciálu mezi prvním a posledním cyklem. Vypočítané hodnoty lze vidět v Tab. 12. Hodnoty napětí byly vyčteny z grafů při hodnotě kapacity 10 mAh/g.

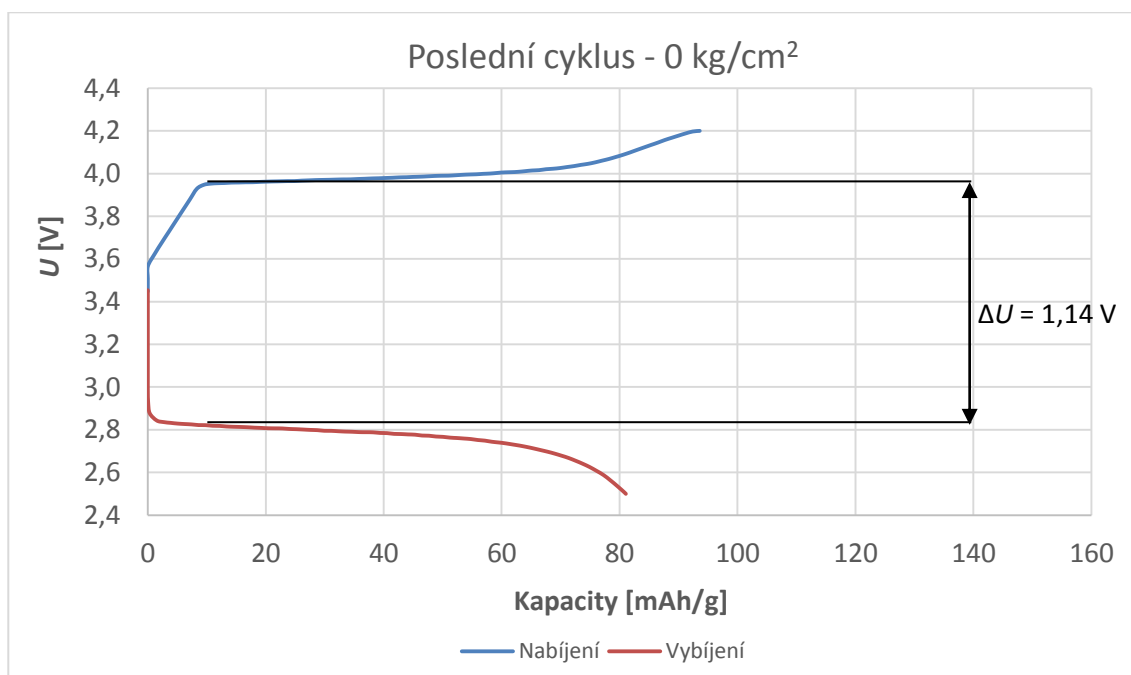
Tab. 12.: Hodnoty rozdílů potenciálu pro první a poslední cyklus pro materiál LiFePO₄,

Lisovací tlak [kg/cm ²]	První cyklus ΔU_1 [V]	Poslední cyklus ΔU_2 [V]	Rozdíl $ \Delta U_1 - \Delta U_2 $
0	0,2909	1,1422	0,8513
400	0,1633	0,3939	0,2306
800	0,1151	0,1333	0,0182
1600	0,0979	0,1302	0,0323

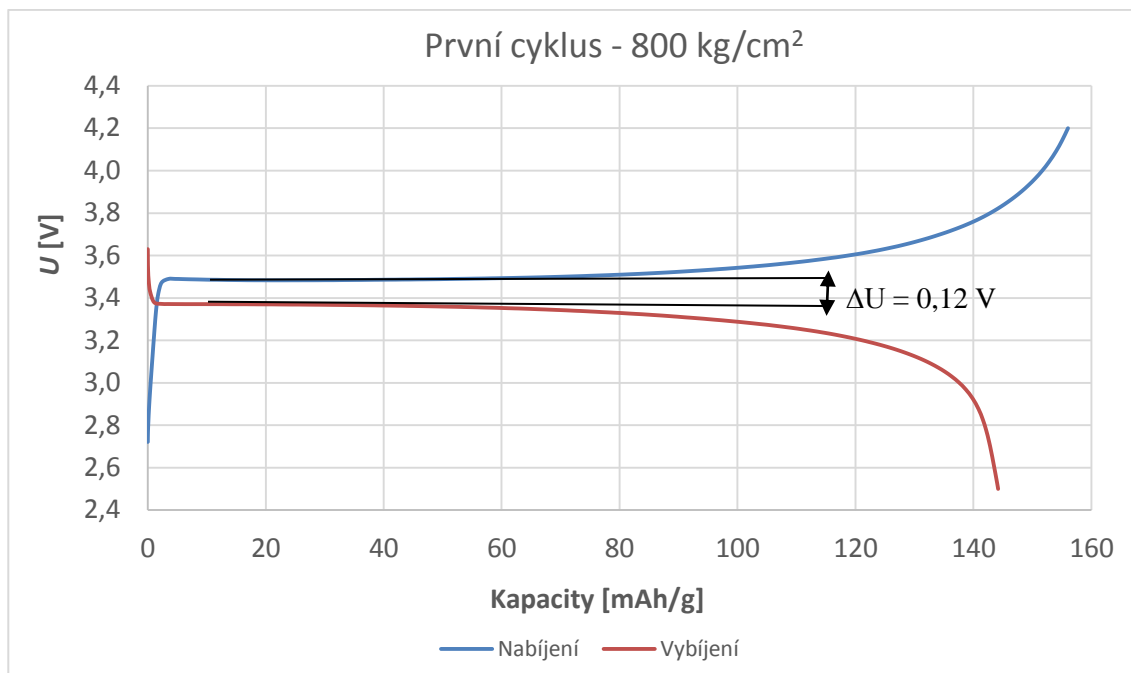
Na Graf 43 a Graf 44 lze vidět vybíjecí a nabíjecí charakteristiky pro lisovací tlak 0 kg/cm². Na Graf 45 a Graf 46 pak průběhy charakteristik pro lisovací tlak 800 Kg/cm², kde byl nejmenší rozdíl potenciálů.



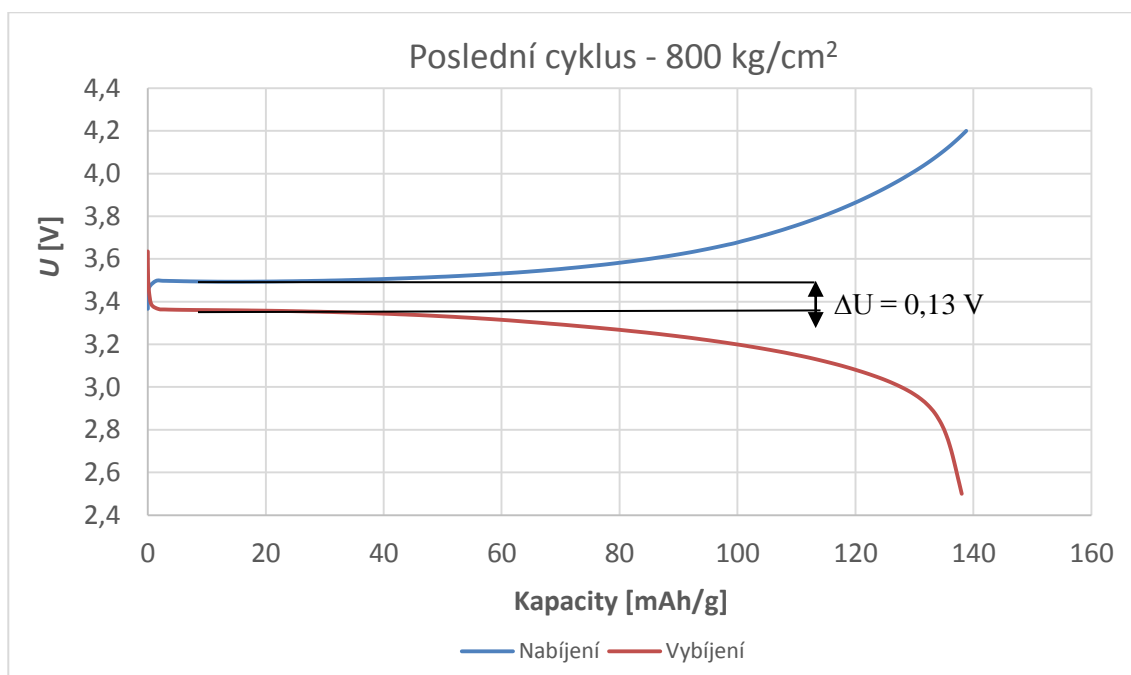
Graf 43.: Průběh nabíjecí a vybíjecí charakteristiky pro materiál LiFePO₄, první cyklus, 0 kg/cm²



Graf 44.: Průběh nabíjecí a vybíjecí charakteristiky pro materiál LiFePO₄, poslední cyklus, 0 kg/cm²



Graf 45.: Průběh nabíjecí a vybíjecí charakteristiky pro materiál LiFePO₄, první cyklus, 800 kg/cm²

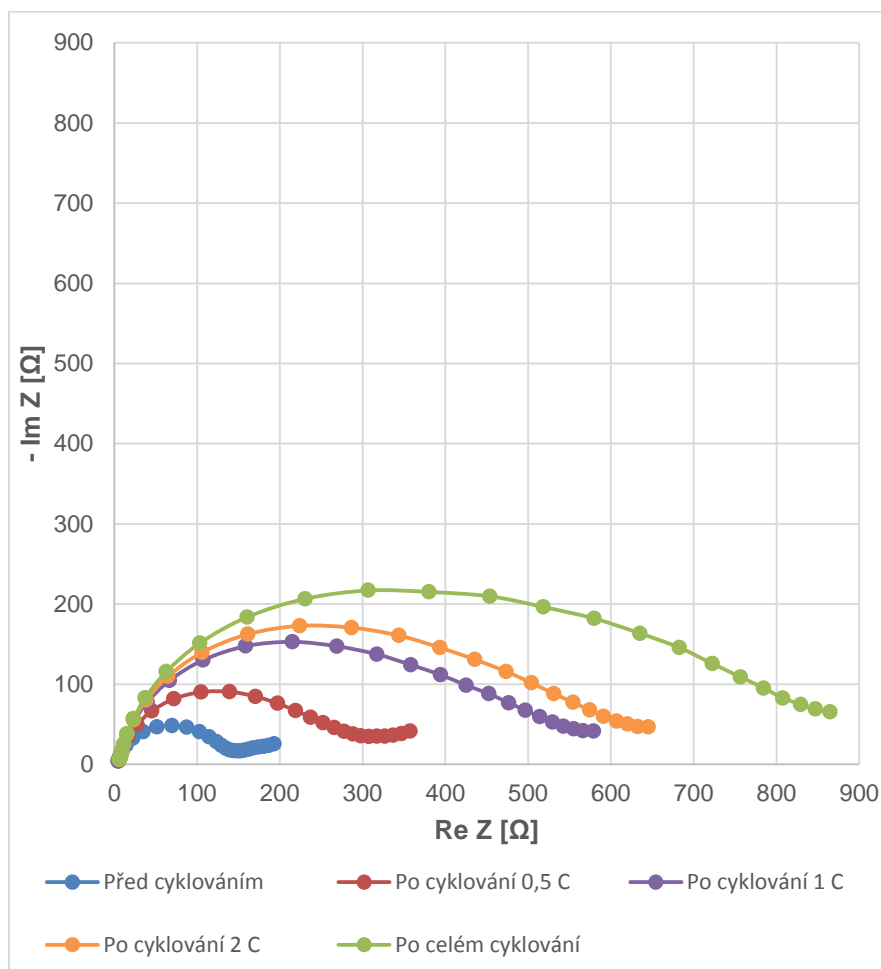


Graf 46.: Průběh nabíjecí a vybíjecí charakteristiky pro materiál LiFePO₄, poslední cyklus, 800 kg/cm²

8.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

Postup EIS pro tento materiál by totožný jako pro předcházející materiál. Na

jednotlivých grafech lze vidět jen hlavní křivky, aby bylo znatelné, jak se mění velikost reakčního odporu R_{ct} během zvyšující se zátěže.



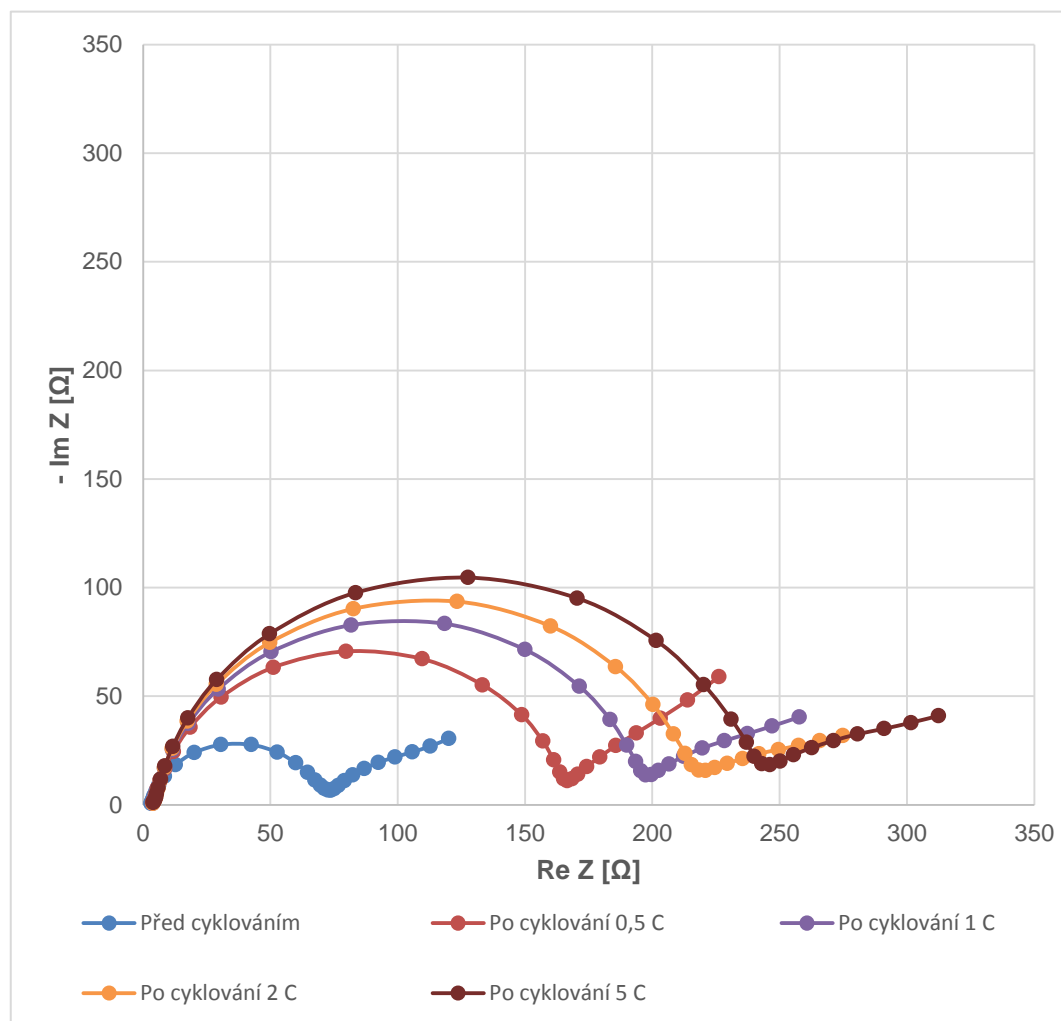
Graf 47.: EIS pro materiál LiFePO_4 , lisovací tlak 0 kg/cm^2

Tab. 13.: Hodnoty změny odporu R_{ct} pro materiál LiFePO_4 , lisovací tlak 0 kg/cm^2

	$R_{ct} [\Omega]$
Před cyklováním	143,3
Po cyklování 0,5 C	302,3
Po cyklování 1 C	573,8
Po cyklování 2 C	638,9
Po celém cyklování	858,3

Na Graf 47 pro nelisovanou elektrodu, lze vidět, že průběh křivek se při zvyšující se zátěži deformuje a neodpovídá předpokládanému průběhu. Také dosahují vysokých hodnot odporů a hodnoty jsou od sebe vzdáleny. Přehlednější porovnání hodnot lze

vidět v Tab. 13. Opět platí, že při zvyšující se zátěži se zvyšuje velikost odporu. Při měření bylo zvýšení odporu posledního cyklu oproti prvnímu cyklu o takřka 500 %.



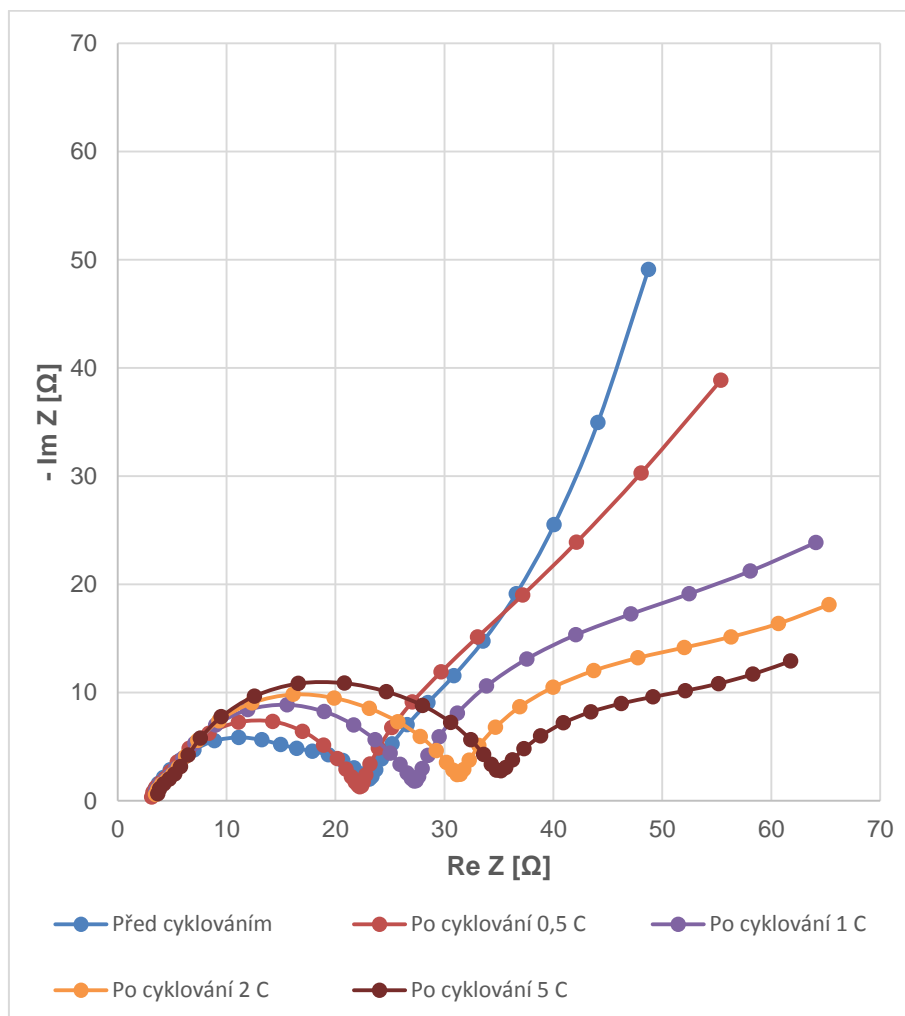
Graf 48.: EIS pro materiál LiFePO_4 , lisovací tlak 400 kg/cm^2

Tab. 14.: Hodnoty změny odporu R_{ct} pro materiál LiFePO_4 , lisovací tlak 400 kg/cm^2

	$R_{ct} [\Omega]$
Před cyklováním	70,5
Po cyklování 0,5 C	162,9
Po cyklování 1 C	191,7
Po cyklování 2 C	220,7
Po cyklování 5 C	242,2

Na následujícím Graf 48 lze vidět průběh pro lisovací tlak 400 kg/cm^2 . Průběhy jsou pravidelné, se zvyšující se zátěží se zvyšuje hodnota odporu, avšak hodnoty odporu dosahují stále vysokých hodnot. Tyto hodnoty lze vidět v Tab. 14. Nárůst odporu mezi

prvním cyklem a po cyklování na 5 C byl o 243 %.



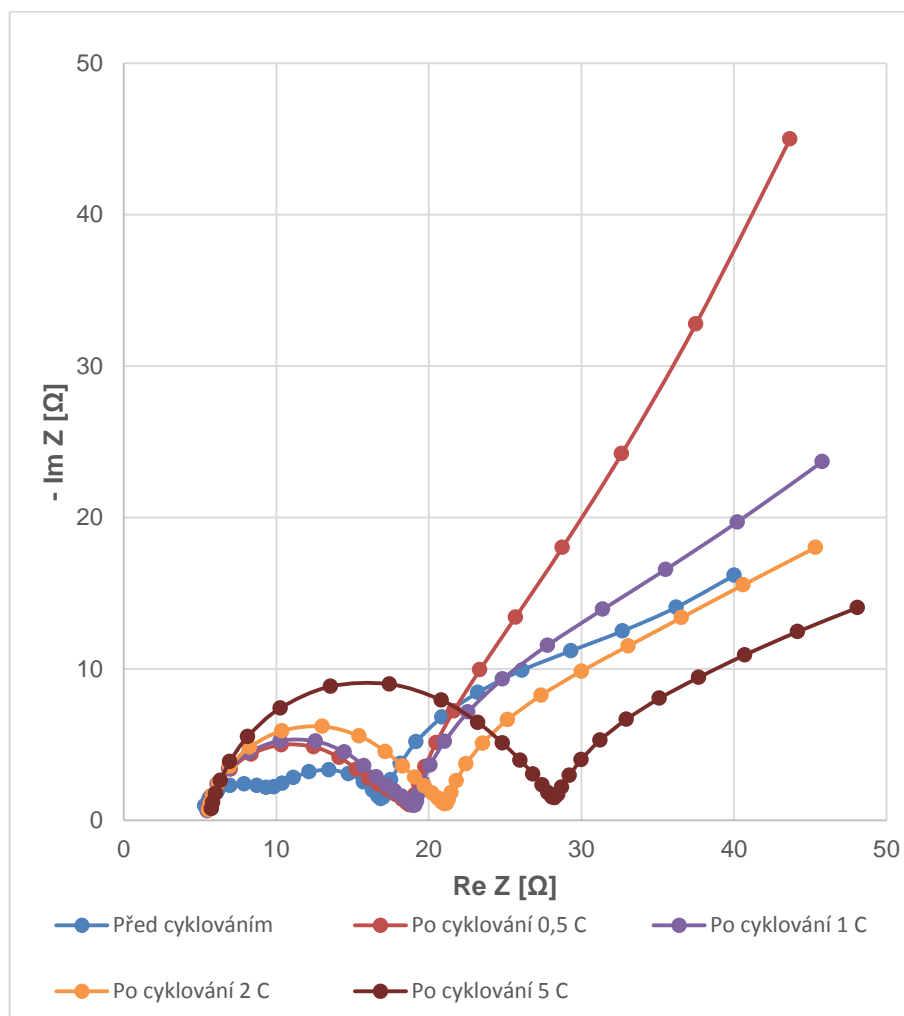
Graf 49.: EIS pro materiál LiFePO₄, lisovací tlak 800 kg/cm²

Tab. 15.: Hodnoty změny odporu R_{ct} pro materiál LiFePO₄, lisovací tlak 800 kg/cm²

	R_{ct} [Ω]
Před cyklováním	19,8
Po cyklování 0,5 C	19,1
Po cyklování 1 C	23,7
Po cyklování 2 C	27,7
Po cyklování 5 C	31,5

Na Graf 49 lze vidět průběh pro lisovací tlak 800 kg/cm². Hodnoty jednotlivých odporů dosahují mnohem nižších hodnot než pro předešlé lisovací tlaky. Také lze vidět,

že zvýšení hodnot odporů není tak vysoký jako u předešlých. Toto lze vidět v Tab. 15. Při tomto měření bylo zvýšení odporu o 59 %.



Graf 50.: EIS pro materiál LiFePO₄, lisovací tlak 1600 kg/cm²

Tab. 16.: Hodnoty změny odporu R_{ct} pro materiál LiFePO₄, lisovací tlak 1600 kg/cm²

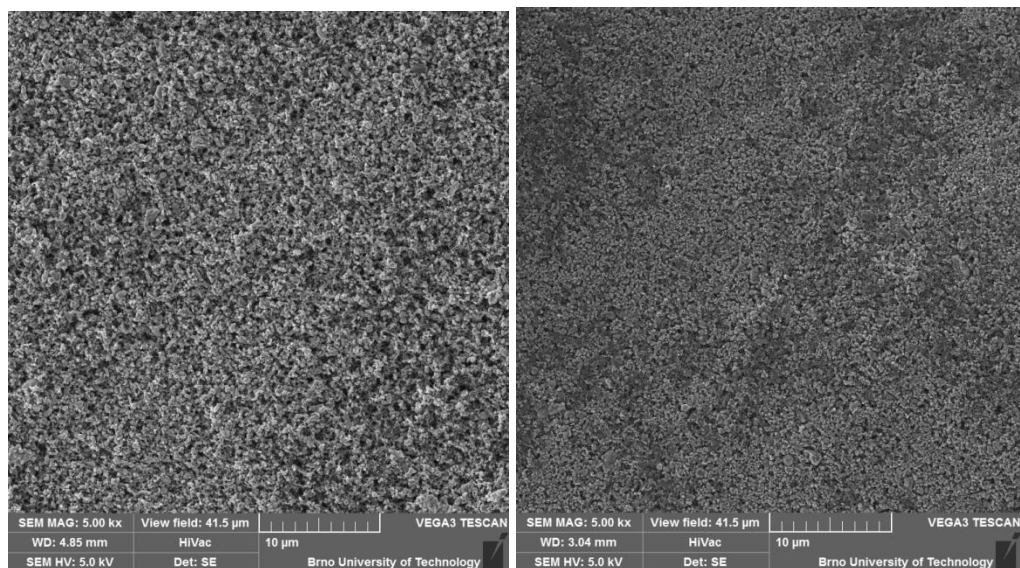
	R_{ct} [Ω]
Před cyklováním	11,6
Po cyklování 0,5 C	13,1
Po cyklování 1 C	13,5
Po cyklování 2 C	15,5
Po cyklování 5 C	22,5

Na posledním Graf 50 je zobrazen průběh EIS pro maximální lisovací tlak. Hodnoty

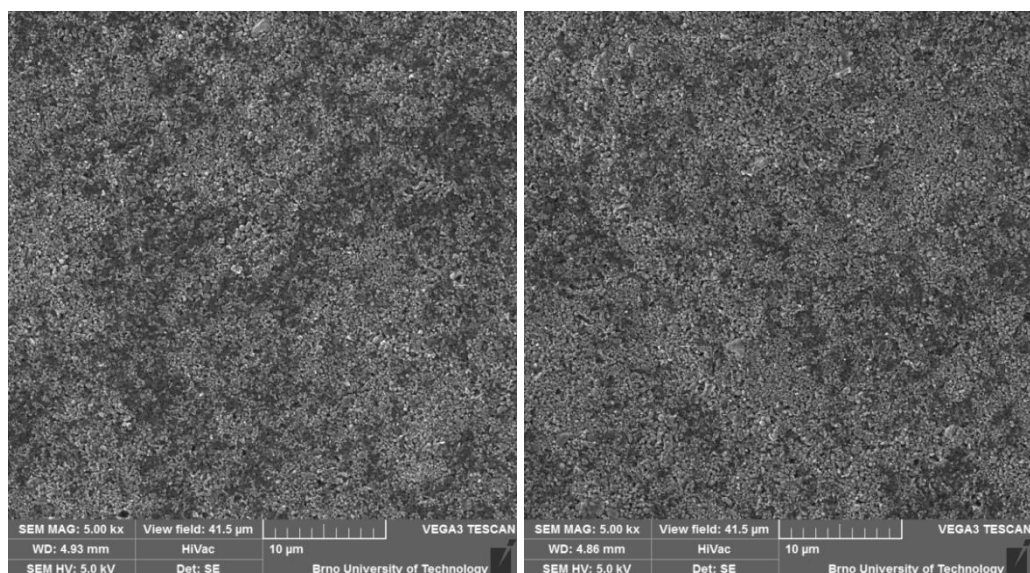
odporů jsem opět nízké a mají narůstající charakter se zvyšující se zátěží. Jednotlivé hodnoty odporů lze vidět v Tab. 16. Zde se zvýšila hodnota odporu o 94 %.

8.4 Rastrující elektronový mikroskop

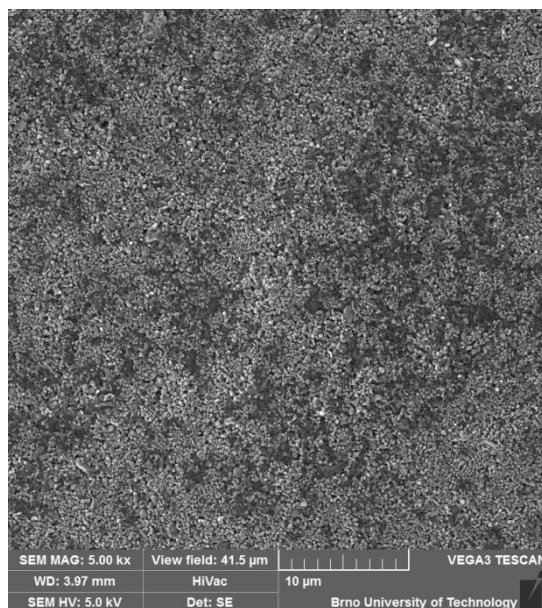
Pro celkové porovnání vlivu lisovacího tlaku je na snímcích zobrazeno rozlišení 10 μm s rozlišovacím oknem 41,5 μm .



Obr. 18.: Snímek ze SEM pro materiál LiFePO_4 , lisovací tlak 0 kg/cm^2 vlevo, 400 kg/cm^2 vpravo

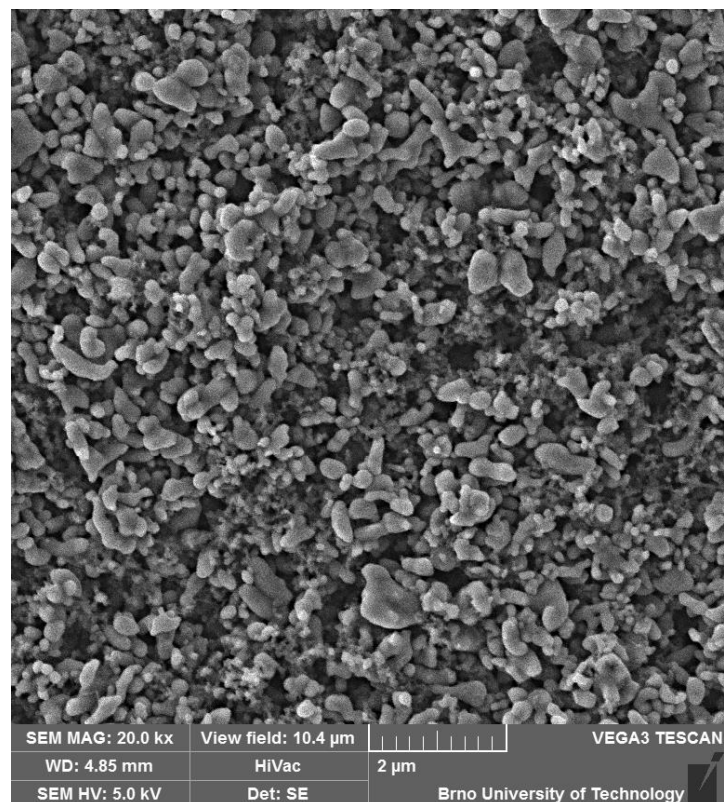


Obr. 19.: Snímek ze SEM pro materiál LiFePO_4 , lisovací tlak 800 kg/cm^2 vlevo, 1200 kg/cm^2 vpravo

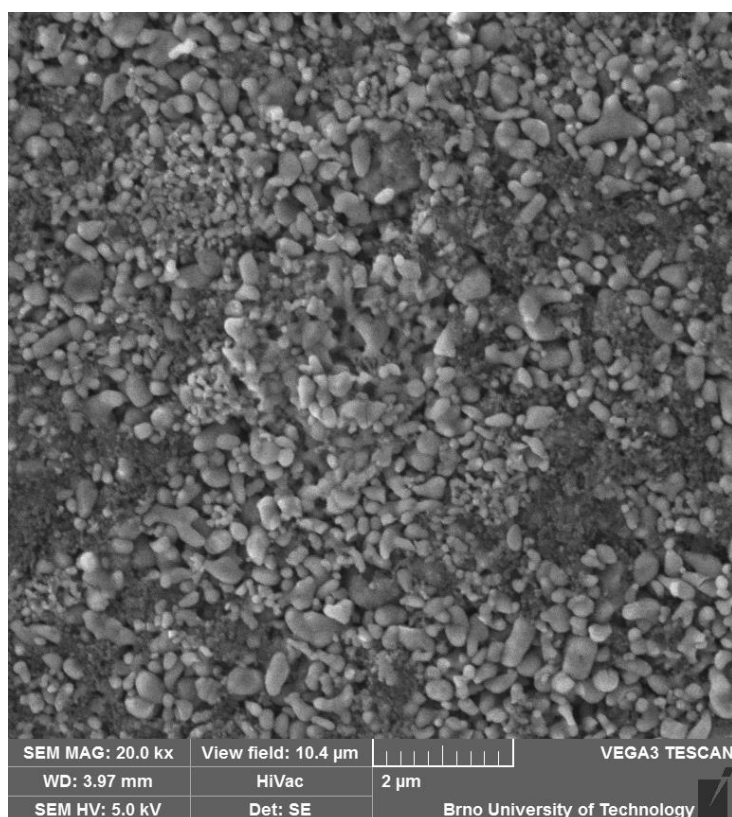


Obr. 20.: Snímek ze SEM pro materiál LiFePO_4 , lisovací tlak 1600 kg/cm^2

Na snímcích lze vidět, že vliv lisovacího tlaku na strukturu materiálu není výrazný. Pouze nezalisovaná elektroda, zobrazená na Obr. 18 vlevo má členitou a mírně pórovitou strukturu. Rostoucí lisovací tlak nemá pak na strukturu výrazný vliv, jak je vidět na Obr. 18 až Obr. 20. Pro lepší porovnání je zde přidáno větší zvětšení pro porovnání struktury. Toto zobrazení lze vidět na Obr. 21 a Obr. 22. Jde vidět, že elektroda nelisovaná má v materiálu více prostoru a je členitější. Avšak tento rozdíl není tak zřetelný jako u materiálu LiMn_2O_4 .



Obr. 21.: Snímek ze SEM pro materiál LiFePO_4 , lisovací tlak 0 kg/cm^2



Obr. 22.: Snímek ze SEM pro materiál LiFePO_4 , lisovací tlak 1600 kg/cm^2

8.5 Souhrn výsledků pro materiál LiFePO_4

Jako u materiálu LiMn_2O_4 dosahuje článek s nelisovanou elektrodou nejhorších výsledků. Špatně dopadla ve všech metodách měření. Měla největší ztrátu kapacity při cyklování, největší nárůst odporů i nepřesný průběh CV.

Jako nejlepší lisovací tlak se z naměřených výsledků opět jeví tlak 800 kg/cm^2 . Má nejmenší rozdíl potenciálů a také průběh CV má velmi dobrý. Při cyklování má nejmenší pokles kapacity a při EIS má nejmenší nárůst odporu, o 59 %.

Dobrých výsledků také dosahoval lisovací tlak 1600 kg/cm^2 , ale jeho výstupy dopadly hůře než pro lisovací tlak 800 kg/cm^2 .

Nejvyšší hodnotu kapacity měla elektroda s lisovacím tlakem 400 kg/cm^2 . Jelikož však v ostatních měřeních dopadla hůře, není tento tlak optimální. Toto počáteční zlepšení může být dáno lepším zatečením elektrolytu, díky vyšší pórovitosti elektrody. Díky tomu byl na začátku lepší kontakt mezi elektrolytem a částicemi. Avšak kvůli menší strukturální integritě byla tato kapacita rychle ztracena.

9 Vyhodnocení výsledků

Po zpracování výsledků měření pro jednotlivé materiály, porovnáme výsledky dohromady. Prvním jistým závěrem je, že článek s nelisovanou elektrodou není kvalitní a jeho vlastnosti zdaleka nesplňují požadavky. Špatné vlastnosti mohou být dány tím, že materiál kladné elektrody na sebe dobře nedoléhá a tudíž není přes iontů dostatečný. Zajímavé je, že pro oba materiály nám vyšly nejlepší výsledky pro stejné lisovací tlaky a to pro 800 kg/cm^2 .

V rámci porovnání výsledků, mezi vlastnostmi použitých materiálů LiFePO_4 a LiMn_2O_4 nám vychází, že u materiálu LiFePO_4 se průběh CV více přibližuje ideálnímu průběhu. Další výhodou tohoto materiálu je, že články dosahují mnohem vyšších kapacit. Naopak články s materiálem LiMn_2O_4 dosahují menšího rozdílu potenciálu a také rozdíl jejich odporů je mnohem menší než u materiálu LiFePO_4 . Další zajímavostí je, že při zalisování na 800 kg/cm^2 dosahují oba materiály přibližně stejné hodnoty ztráty kapacity – pro LiMn_2O_4 je to 4,39 %, pro LiFePO_4 je to 4,28 %.

Na snímcích ze SEM lze vidět, že se zvyšujícím se tlakem se elektroda uzavírá a je více rovinná a strukturálně stabilnější. Tím se zvyšuje kontakt jednotlivých částic a klesá odpor elektrody, což potvrdilo EIS.

Nešťastným bylo měření lisovacího tlaku 1200 kg/cm^2 u obou materiálů. U materiálu LiFePO_4 proběhlo měření třikrát, ale nikdy nebylo měření dokončeno z důvodů nefunkčnosti cely. U materiálu LiMn_2O_4 byla data naměřena, ale po zpracování bylo zjištěno zatížení chybou. Jinak by se výsledky mohly jevit jinak. Pro kvalitnější určení tlaku by bylo lepší stanovit si menší rozptyl mezi měřenými tlaky a díky tomu přesněji určit jeho hodnotu. Z námi naměřených hodnot lze říct, že optimální tlak bude dosahovat hodnot nad 800 kg/cm^2 .

Měření mohlo být ovlivněno přítomností chyb, které mohly vzniknout při vytváření směsi a tvorbě kladné elektrody, sestavování článku, či chybným nastavením měřících metod.

10 Závěr

V této diplomové práci jsme se seznámili s elektrochemickými zdroji, kde hlavní důraz byl kladen na sekundární články. Z těchto sekundárních článků jsme se hlavně zabývali Li-ion akumulátory, které jsou stěžejní pro tuto práci. Seznámili jsme se s jejich historií, stavbou a různými typy materiálů pro výrobu elektrod, které ovlivňují nejvíce výsledné vlastnosti akumulátoru. V rámci teoretické části byl také vytvořen stručný přehled post-lithiových akumulátorů, jejichž technologie by mohla v budoucnu nahradit v současnosti používané typy Li-ion akumulátorů a umožni tak další rozvoj elektromobilů a systémů skladování energie.

V praktické části diplomové práce jsme vytvořili sadu elektrod s aktivním materiálem LiMn_2O_4 a LiFePO_4 . Tyto elektrody byly zalisovány rozlišným tlakem z rozsahu 0 až 1600 kg/cm^2 . S těmito elektrodami byly poté sestaveny články, u kterých jsme měřili jejich vlastnosti. Podle naměřených výsledků jsme následně stanovili optimální lisovací tlak pro daný materiál.

Po měření a analýze výsledků jsme došli k závěru, že optimálním tlakem pro oba typy materiálu je 800 kg/cm^2 . Při tomto tlaku byly výsledky nejlepší. Naopak nejhorších výsledků dosahovala nelisovaná elektroda.

Podle námi naměřených lze závěrem říct, že lisovací tlak je totožný pro různé materiály. Avšak bylo by potřeba podrobnějšího zkoumání pro potvrzení tohoto závěru na dalším materiálu. Dále by bylo zajímavé otestovat vliv velikosti použitých částic aktivního materiálu na použitém lisovacím tlaku.

Literatura

- [1] CENEK, Miroslav. *Akumulátory od principu k praxi*. Praha: FCC Public, 2003. ISBN 80-86534-03-0.
- [2] VANĚK, Jiří a KŘIVÍK Petr. *Obnovitelné zdroje energie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, skriptum, 2014, 132 s.
- [3] LINDEN, David. a Thomas B. REDDY. *Handbook of batteries*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2002. ISBN 0071359788.
- [4] VANĚK, Jiří, KŘIVÍK Petr a Novák Vítězslav. *Alternativní zdroje energie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, skriptum, 2006, 149 s.
- [5] CNEWS.cz.: *Li-ion baterie: principy, provoz, rady (1.část)* [online]. Mladá fronta a. s., 2011 [cit. 2016-11-23]. Dostupné z: <http://www.cnews.cz/li-ion-baterie-principy-provoz-rady-1cast>
- [6] BU-301a: Types of Battery Cells. *Battery university* [online]. Kanada: Cadex, 2016 [cit. 2016-11-29]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_battery_cells
- [7] WHITTINGHAM, M. Stanley. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chemical Reviews* [online]. 2004, **104**(10), 4271-4302 [cit. 2016-11-27]. DOI: 10.1021/cr020731c. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr020731c>
- [8] SANTIAGO, E.I., A.V.C. ANDRADE, C.O. PAIVA-SANTOS a L.O.S BULHOES. Structural and electrochemical properties of LiCoO₂ prepared by combustion synthesis. *Science direct* [online]. 2003, (158), 91-102 [cit. 2016-11-28]. Dostupné z: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.566.3773&rep=rep1&type=pdf>
- [9] JIRÁK, T. *Materiály a komponenty pro lithno-iontové zdroje proudu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 120 s. Vedoucí disertační práce prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.
- [10] KAZDA, T. *Modifikace materiálů pro kladné elektrody Lithno-Iontových akumulátorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 229 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jiří Vondrák, Dr.Sc.
- [11] DOEFF, Marca M. Battery Cathodes. *Batteries for Sustainability*[online]. New York, NY: Springer New York, 2013, s. 5 [cit. 2016-12-07]. DOI: 10.1007/978-1-4614-5791-6_2. ISBN 978-1-4614-5790-9. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4614-5791-6_2

- [12] FERGUS, Jeffrey W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Powers Sources* [online]. 2010, **195**(4), 939 - 954 [cit. 2016-12-06]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775309015304>
- [13] XU, Bo, Danna QIAN, Ziyang WANG a Ying Shirley MENG. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering R* [online]. 2012, **73**(5 - 6), 51 - 65 [cit. 2016-12-06]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X12000186>
- [14] ZHANG, Yong, Qing-yuan HUO a Pei-Pei DU. Advances in new cathode material LiFePO₄ for lithium-ion batteries. *Synthetic Metals* [online]. 2012, **162**(13-14), 1315 - 1326 [cit. 2016-12-06]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677912001518>
- [15] Post lithium-ion batteries. *Nature.com* [online]. 2016 [cit. 2016-12-08]. Dostupné z: <http://www.nature.com/collections/bsctnmnrct/>
- [16] Moving Beyond Lithium-Ion: Evolving energy storage requirements bring about the need for new developments in battery technology. *OEM Off-Highway* [online]. 2016 [cit. 2016-12-08]. Dostupné z: <http://www.oemoffhighway.com/article/12150133/post-lithium-ion-battery-technologies>
- [17] CHOI, Jang Wook a Doron AURBACH. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. *Nature Reviews Materials* [online]. 2016-3-31, **1**(4), 16013- [cit. 2016-12-08]. DOI: 10.1038/natrevmats.2016.13. ISSN 2058-8437. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/natrevmats201613>
- [18] *Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecký fakulta UP Olomouc* [online]. 2008 [cit. 2017-05-09]. Dostupné z: http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf
- [19] BUKÁČKOVÁ, I. Studie stability elektrolytů a elektrod pomocí elektrochemických metod. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2016. 52 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.
- [20] BAREK, Jiří, František OPEKAR a Karel ŠTULÍK. *Elektroanalytická chemie*. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-1146-5.
- [21] Chvátalová, Lucie. "Elektronové mikroskopy." *VUT Brno* [cit. 2014-02-19]. Dostupné z: http://www.fch.vutbr.cz/~zmeskal/obring/presentace_2003/20_elektronove_mikro_skopy.pdf (2003).